M. KUCHARSKI, J. LINDEMAN,
J. MALCZEWSKI, T. RABEK
Kolegium Redakcyine

PREPARATYKA TWORZYW SZTUCZNYCH

Autorzy:
M. BREJDYGANT-MIROSŁAWSKA,
ZB. BROJER, J. BRZEZIŃSKI,
J. KOŚMIDER, BR. KRAJEWSKI,
J. KRZYWICKI, J. KWAPIŃSKI,
J. LINDEMAN, WL. ŁASKAWSKI,
J. MALCZEWSKI, E. MASŁOWSKI,
J. MORAWIEC, S. PACZWA,
P. PENCZEK, J. PIENIĄŻEK,
T. I. RABEK, J. RUCIŃSKI,
R. T. SIKORSKI, J. SKWARA,
W. TROCHIMCZUK, L. ZAKRZEWSKI,
A. ZIABICKI

WARSZAWA 1961
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

М. КУХАРСКИЙ, Я. ЛИНДЕМАН,
Я. МАЛЬЧЕВСКИЙ, Т. РАБЕК
(ред. коллегия)

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Перевод с польского
Л. Н. Седова, Л. К. Филиппенко

МОСКВА 1965

УДК 541.64(076.5) + 678(076.5)
К 95

Книга представляет собой коллективный труд большой группы польских химиков, разработавших и проверивших в условиях вузовских лабораторий серию практических работ по синтезу полимеров и переработке их в изделия. Часть книги посвящена анализу сырья.

Книга рассчитана на студентов соответствующих вузов. Она может быть использована учащимися техникумов, а также работниками научно-исследовательских и заводских лабораторий промышленности полимерных материалов.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Книга «Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов» представляет собой коллективный труд большой группы польских химиков. Она содержит прописи практических работ по химии и технологии полимеров, причем все эти работы проверены составителями в условиях вузовских или промышленных лабораторий. К сожалению, для большинства синтезов использовались недостаточно очищенные исходные вещества.

Типовые синтезы и процессы переработки полимерных материалов описаны достаточно подробно, со ссылками на оригинальную и справочную литературу и могут быть легко воспроизведены в лабораторных условиях. Первая группа работ относится к синтезу низкомолекулярных продуктов — мономеров, инициаторов полимеризации, отверждающих агентов. Вторая группа работ посвящена собственно полимерам: в нее входят как синтез высокомолекулярных соединений, так и получение пластических масс, лаков, клеев. Кроме синтетических полимеров, в этот раздел включены также производные целлюлозы, модифицированный натуральный каучук и лакокрасочные материалы на основе природных масел. В книге имеется также раздел (правда, совсем небольшой) по переработке полимерных материалов в пленки, волокна и изделия из пластических масс. Последние 12 практических работ посвящены анализу сырья для синтеза полимерных материалов.

При таком широком диапазоне тем, затронутых в книге, и сравнительно небольшом ее объеме было, естественно, невозможно охватить все типовые синтезы. Кроме того, при отборе работ сказалось влияние специализации составителей. Так, сравнительно слабее, чем конденсационные, отражены полимеризационные пластики; число работ по лакокрасочным материалам больше, чем по пластмассам, и т. д. Несмотря на это, книга будет весьма полезна для проведения студенческих практикумов в технических вузах и техникумах, а многие ее разделы представят интерес и для работников заводских лабораторий.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ ПЛАСТМАСС

Общие замечания

В лаборатории пластмасс синтезируют мономеры, вспомогательное сырье, полимеры, а также получают и перерабатывают пластмассы.

Для синтеза мономеров и высокомолекулярных соединений в лабораторном масштабе применяют оборудование, используемое в лаборатории синтеза органических соединений (см. стр. 48). Ввиду особых свойств исходного сырья и некоторых продуктов реакции, например летучести мономера и высокой вязкости полимера, иногда используют специально приспособленные приборы. Некоторые наиболее важные аппараты, применяемые в этих случаях, описаны в разделе, посвященном поликонденсации и полимеризации.

Для переработки пластмасс применяют специально сконструированные аппараты, такие, как литьевые машины, экструдеры, прессы, вальцы, приспособления для пропитки или вакуум-формования. Эти аппараты являются уменьшенными моделями промышленных агрегатов и позволяют при использовании небольшого количества сырья разработать технологию и установить основные параметры переработки. В разделе описаны только главные аппараты этого типа, являющиеся необходимым оборудованием лаборатории пластмасс.

Аппаратура для поликонденсации

На рис. 1 показан лабораторный прибор для проведения поликонденсации и полиэтерификации. Прибор состоит из двух- или трехгорлой колбы емкостью 500—750 *мл* (диаметр среднего горла 40 *мм* и бокового 25 *мм*) и холодильника. Холодильник состоит из двух частей — внутренней конденсационной трубки и охлаждающей рубашки. Конденсационная трубка припаяна под углом к трубке, вставляемой в пробку. Это дает возможность применять холодильник как обратный или как прямой в зависимости от того, каким концом (*1* или *2*, см. рис. 1) трубка вставлена в пробку колбы. Охлаждающая рубашка укрепляется на трубке с помощью двух резиновых уплотнительных колец.

В качестве приемника применяют колбу Бунзена емкостью 500 *мл* и в качестве бани — эмалированную чашку диаметром 18 *см*.

В один из боковых тубусов помещают термометр, в другой — трубку для подвода инертного газа, чаще всего азота или двуокиси углерода, для предохранения содержимого колбы от окисления воздухом. При разгонке при пониженном давлении трубку заменяют капилляром.

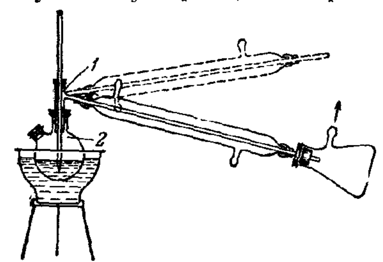


Рис. 1. Универсальный прибор для конденсации и полиэтерификации.

Если реакцию проводят при температуре, не превышающей 200 °С, то применяют корковые или резиновые пробки. Пробки из мягкого поливинилхлорида при температуре выше 100 °С размягчаются и деформируются, а выделяющийся пластификатор загрязняет продукты реакции. Не рекомендуется также применять приборы на шлифах. При попадании даже небольших количеств полимера на поверхность шлифов их становится невозможно открыть. Такие приборы применяют в исключительных случаях, когда требуется особая чистота препаратов. Сразу же после окончания работы прибор следует разобрать и тщательно вымыть соответствующим растворителем.

При 200—300 °С обычные пробки защищают слоем смеси асбестового порошка и растворимого стекла или тонкой алюминиевой фольгой. Однако лучше в этих случаях использовать простые металлические или стеклянные аппараты, изображенные на рис. 2 и 3.

Котелок емкостью 1—3 *л* закрывается крышкой, снабженной мешалкой, термометром и тубусом для отбора проб (см. рис. 2). Крышка крепится 6—8 зажимами. Между крышкой и котелком помещают картонную или сделанную из асбестового шнура прокладку. Котелок может быть изготовлен из нержавеющей стали, алюминия или меди. Однако вследствие коррозии такая аппаратура не всегда пригодна. Например, в алюминиевом реакторе нельзя проводить конденсацию с фенолами. Значительно корродируют аппаратуру серная и соляная кислоты, часто применяемые в качестве катализаторов.

Реактор можно изготовить из оболочек светильников, из толстого термостойкого, закаленного стекла. Крышка крепится металлическими зажимами, уплотнение резиновое или асбестовое (см. рис. 3).

В большой лаборатории конденсацию проводят в металлических реакторах. Схема реактора из нержавеющей стали емкостью 10 *л* представлена на рис. 4. Реактор имеет форму цилиндра с круглым дном и снабжается спускным краном *1*, крышкой *2* и мешалкой *3*, закрепленной болтами *4*. На крышке помещены два смотровых стекла *5*, карман для термометра *6*, манометр *7* и штуцеры для отбора проб *8* и для холодильника *10*. Якорная мешалка работает от электродвигателя *9* через зубчатую передачу. Пар для обогрева вводят в рубашку *14* по трубе *11*, а охлаждающую воду по трубе *12*. Спускной кран *1* соединяется с конденсационным горшком. Реактор помещается в станине *13*. При разгрузке реактора снижают крышку и помещают ее на специальный штатив, опрокидывают реактор и жидкость выливают в посуду или на поднос. Холодильник может быть обратным или прямым. При вакуум-разгрузке холодильник через приемник и склянки соединяют с вакуум-насосом.

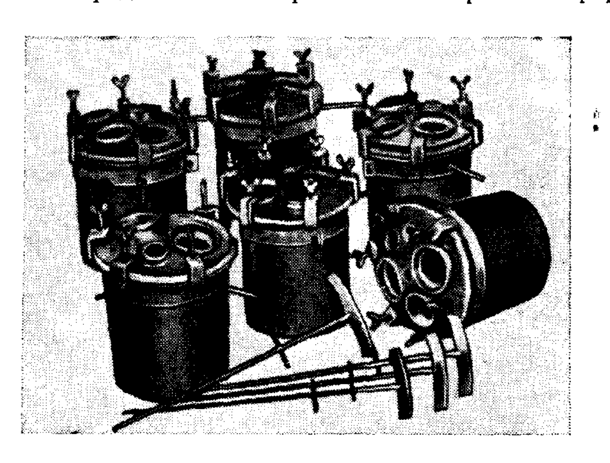


Рис. 2. Металлический котелок для конденсации емкостью 1—3 *л*.

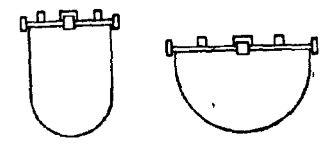


Рис. 3. Реакторы из закаленного стекла.

Универсальный опытный реактор для синтеза полимеров емкостью 25; 65; 185 и 630 *л* описан Лесеком и Хытажем[3]. Схема реактора показана на рис. 5.

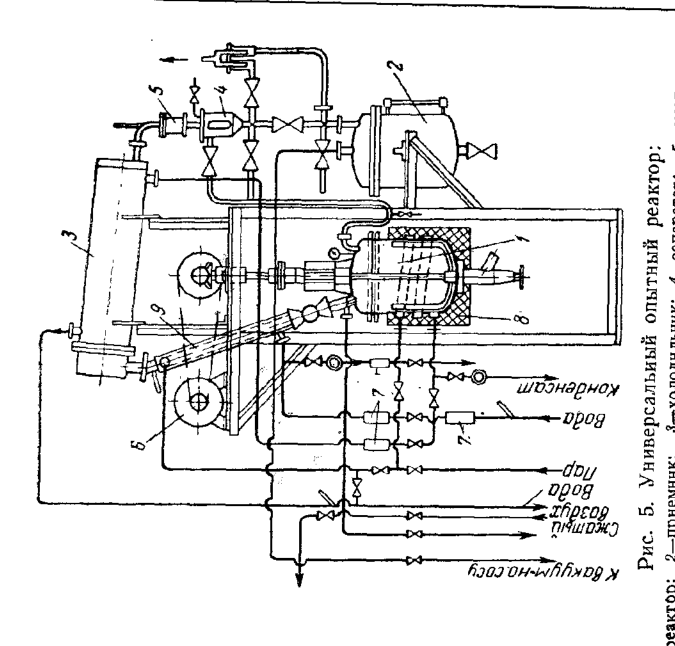


Рис. 5. Универсальный опытный реактор:
1—реактор; 2—приемник; 3—холодильник; 4—сепаратор; 5—смотровое стекло; 6—электродвигатель; 7—ротаметры; 8—электрический и паровой обогрев; 9—обратный холодильник.

Рис. 4. Металлический реактор емкостью 10 *л*:
1—спускной кран; 2—крышка; 3—мешалка; 4—болты; 5—смотровое стекло; 6—карман для термометра; 7—манометр; 8—штуцер; 9—электромотор; 10—холодильник; 11—труба для подвода пара; 12—труба для подвода воды; 13—опоры; 14—рубашка.

Аппаратура для полимеризации

Блочная полимеризация

Блочный метод применяют чаще всего для получения двух полимеров: полиметилметакрилата и полистирола.

Если при полимеризации форма полученного образца не имеет значения, то реакцию лучше всего проводить в стеклянных ампулах.

На рис. 6 показаны два типа ампул. Емкость их не должна превышать 50—100 *мл*, так как полимеризация является экзотермической реакцией и поддерживать одинаковую температуру во всей массе при все возрастающей вязкости в больших ампулах невозможно. Температура внутри блока вследствие плохого отвода тепла выше, чем у стенок, и получаемый полимер неоднороден по своему молекулярному весу.

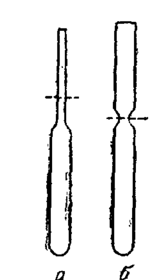


Рис. 6. Стеклянные ампулы для блочной полимеризации.

Блочную полимеризацию больших количеств мономера (свыше 200 *мл* одновременно) следует проводить очень осторожно. Слишком быстрый процесс полимеризации вследствие недостаточного отвода тепла может вызвать повышение давления и разрыв колбы. В этом случае, если нужно получить большую порцию полимера, реакцию проводят в две стадии. Сначала мономер с небольшим количеством инициатора нагревают в колбе на водяной бане, а затем полученный вязкий раствор разливают в ампулы или формы и продолжают нагрев. Процесс проводят очень медленно; температура термостата не должна превышать 40 °С.

Ампулы (см. рис. 6,*а*) заполняют при помощи медицинского шприца с длинной тонкой иглой или (см. рис. 6,*б*), заливая мономер в верхнюю часть и охлаждая ампулу в охлаждающей смеси либо сухим льдом.

По другому способу мономер наливают в верхнюю часть ампулы, помещают ее в вакуум-эксикатор в вертикальном положении и осторожно вакуумируют водоструйным насосом. При впуске воздуха в эксикатор жидкость переливается в нижнюю часть ампулы.

Наполненные ампулы сильно охлаждают в смеси сухого льда с хлороформом и запаивают в местах, отмеченных на рис. 6 черточкой, на остром пламени стеклодувной горелки так, чтобы не вытянуть стекло в тонкий капилляр, поскольку это ослабляет запаявленное место. Работать следует аккуратно, в защитных очках, так как большинство мономеров является

горючими веществами. После запаивания ампулу переворачивают, чтобы убедиться, что она хорошо заплавлена.

Наполненные и запаянные ампулы помещают в сушильный шкаф с автоматической регулировкой температуры или лучше в водяной термостат.

Поскольку при нагревании давление в ампулах повышается, их помещают в шкаф в защитной металлической корзинке и вынимают из шкафа или термостата только в защитных очках. В лабораториях, где сушильными шкафами или термостатами пользуются несколько человек, на аппаратах помещают предупредительные надписи.

Для того чтобы получить полимер в виде плиток, полимеризацию проводят между стеклянными или никелированными латунными пластинами. Между стенками формы помещают резиновые трубки, плотно обернутые целлофаном. Пластины зажимают лабораторными зажимами для резиновых шлангов, скрепками из толстой стальной проволоки или тщательно заклеивают упаковочной бумагой. Форму заполняют мономером или раствором полимера при помощи медицинского шприца или воронки.

Плитки толщиной больше 8 *мм* отливают в никелированных латунных формах или формах из листовой нержавеющей стали, уплотненных снаружи целлофаном[4].

Для облегчения выгрузки отливок в формы помещают специально изогнутые полоски листовой стали, скашивают боковые стенки форм и применяют средства, предотвращающие прилипание полимера к стенкам (силиконовая жидкость, стеариновая кислота).

Металлические формы в отличие от стеклянной посуды могут применяться многократно.

Получение отливок из стирола и метилметакрилата совершенно прозрачных, бесцветных и без пузырей связано с некоторыми трудностями и требует особой предосторожности.

Из влажного мономера получаются матовые или опалесцирующие полимеры. Полимер, недостаточно омытый от ингибитора, имеет желтую окраску. Образование пузырей наблюдается в том случае, если из мономера не удалены растворенные в нем газы или полимеризацию проводили слишком быстро при повышенных температурах.

Распространенным дефектом блочных отливок являются очень мелкие трещины на поверхности (так называемое серебрение), вызванные испарением непрореагировавшего мономера или его летучих примесей. Такая же картина наблюдается вследствие возникновения напряжений при слишком быстром охлаждении отливки.

Суспензионная полимеризация

При полимеризации в суспензии получаются шарики диаметром 0,05—3 *мм*. По этому методу полимеризуют чаще всего стирол и его производные, а также метилметакрилат и в последнее время винилхлорид.

При энергичном перемешивании (встряхивании) нерастворимого мономера с водой или при выливании мономера в сосуд с водой (с вращающейся мешалкой) образуется неустойчивая взвесь капель. После прекращения перемешивания жидкости довольно быстро расслаиваются. Устойчивые взвеси, не расслаивающиеся в течение нескольких часов, получают при введении в дисперсионную фазу стабилизирующих веществ, таких, как поливиниловый спирт, желатин, фосфаты, углекислый магний и другие. Величина капель зависит от формы и размеров мешалки, формы сосуда, интенсивности перемешивания. В небольшой степени эта величина зависит от состава водной фазы, концентрации стабилизатора, вязкости среды и соотношения обеих фаз (мономер — вода).

Полимеризацию мономеров с температурой кипения выше 60 °С проводят в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1 *л*, снабженной пропеллерной мешалкой диаметром около 40 *мм*, обратным холодильником и термометром, погруженным в жидкость. Диаметр среднего тубуса колбы должен быть не менее 45 *мм*. Мешалки с пропеллером, вращающимся в вертикальной плоскости, непригодны. Мешалка должна вращаться без трения и вздрагивания в хорошо подобранном ртутном или глицериновом затворе. Наиболее подходят для этой цели мешалки на шлифах. Мешалка приводится в действие электродвигателем мощностью 100 *вт;* число оборотов регулируется автотрансформатором и реостатом. Постоянство чисел оборотов контролируют по диску стробоскопа, освещаемому неоновой лампой.

Получение суспензии путем встряхивания описано Хохэнштейном и др.[5]. Этот метод применяют для полимеризации летучих мономеров, например винилхлорида, бутадиена или изобутилена, при комнатной температуре. Для этой цели используют толстостенные стеклянные сосуды или автоклавы из нержавеющей стали емкостью 500—1000 *мл*, с электрическим обогревом, помещенные на трясучке с регулируемой частотой колебаний.

При перемешивании легче получить дисперсию, чем при встряхивании, однако в обоих случаях нельзя заранее определить размеры и разброс диаметров получаемых шариков. Оптимальные условия могут быть установлены эмпирически для каждого случая путем проведения нескольких опытов.

Полимеризация в эмульсии

Эмульсионная полимеризация чаще всего применяется для получения полимеров из жидких или газообразных мономеров. По этому методу полимеризуют стирол, винилацетат, винилхлорид, бутадиен и его сополимеры со стиролом и акрилонитрилом, реже акрилаты и метакрилаты.

Эмульсионную полимеризацию можно проводить в круглодонной стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Так как энергичное перемешивание облегчает диспергирование мономера в водной фазе, то применяют мешалку с большим числом оборотов. Однако в такой аппаратуре трудно избежать потерь летучего мономера через холодильник и затвор мешалки. Эта аппаратура непригодна также для полимеризации мономеров, кипящих при температуре ниже комнатной.

Эмульсионную полимеризацию небольших количеств мономеров (до 200 *мл*) проводят чаще всего в толстостенных сосудах. Эмульгирование происходит при механическом встряхивании. Применяемые для этой цели сосуды снабжают крышками, позволяющими отбирать пробы[6] во время полимеризации. Если сосуды закрываются металлическими крышками, то применяют резиновые прокладки из маслостойкого бутадиен-нитрильного или бутилкаучука (каучук, вулканизованный серой, непригоден, так как сера является ингибитором полимеризации). В крышках просверливают отверстие диаметром 2—3 *мм*, которое дает возможность проколоть резиновую прокладку иглой шприца. При отборе пробы давление, создаваемое внутри сосуда, продавливает жидкость через иглу, а отверстие в резине само закрывается после удаления иглы. Пробу можно отбирать двумя способами.

Первый способ[7] состоит в следующем. Иглу средней толщины (для внутримышечного вливания) зажимают острием вверх в лапке или зажиме, закрепленном на штативе. Под иглой помещают взвешенную чашку Петри, бюкс или стаканчик. Сосуд с эмульсией опрокидывают пробкой вниз, упирают в иголку резиновую прокладку и прокалывают ее. Жидкость в сосуде выдавливается давлением через отверстие иглы в стаканчик. Массу пробы определяют путем взвешивания сосуда до и после отбора пробы.

По другому способу[8] применяют иглу и медицинский шприц. Для этой цели пригодны шприцы емкостью 2—5 *мл* с металлической оправой, исключающей выброс поршня давлением отбираемой жидкости. Если давление в сосуде слишком мало, для того чтобы передавить жидкость через иглу, в сосуд вводят

азот. Азот отбирают из стального баллона через редуктор с манометром.

Вместо металлических крышек можно применять специальные заглушки, показанные на рис. 7. Нижняя часть заглушки состоит из двух половинок и имеет внутри углубление, соответствующее профилю верхней части сосуда (обычно бутыли).

Вместо бутыли можно применять толстостенные пробирки с расширением на конце[9] (рис. 8,*а*). Заглушка для таких пробирок представлена на рис. 8,*б*.

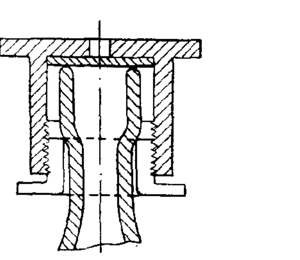


Рис. 7. Заглушка для бутылей, применяемых для эмульсионной полимеризации летучих мономеров.

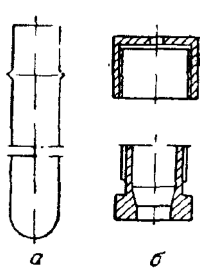


Рис. 8. Пробирки для эмульсионной полимеризации с заглушкой.

Наполненные закрытые сосуды закрепляют в раме из нержавеющей стали в бронзовых зажимах и помещают в водяную баню с автоматической регулировкой температуры. Раме сообщается колебательное движение от электродвигателя. Частоту колебаний можно регулировать (около 150 колебаний в минуту).

В другом случае[10] бутыли устанавливаются в зажимах барабана, вращающегося со скоростью 35 *об/мин* в термостате с теплоносителем.

Вследствие развивающегося в бутылях давления необходимо работать в защитных очках и кожаных рукавицах. Желательно контролировать напряжения в стекле в поляризованном свете.

Литература

1. Martin S. R. W., Synthetic Resins Chemistry, Chapman and Hall Ltd., London, 1947, p. 111.
2. Sutherland J. D., McKennie J. P., Ind. Eng. Chem., **48**, 17 (1956).
3. Lěsek F., Sytař M., Chem. prům., **4**, 148 (1954).
4. Spilner A. J., Mod. Plast., 31, 3, 129 (1953).

5. Hohenstein W. P., Mark H., Burk R. E., Grummit O., High Molecular Weight Organic Compounds, Interscience Publ. New York, 1949, p. 1—74.
6. Bovey F. A., Kolthoff I. M., Medalia A. I., Meehan E. J., Emulsion Polymerization, Interscience, Publ., New York, 1955, p. 271.
7. Wiliams D. E., Johnson W. F., J. Polymer Sci., 2, 346 (1947).
8. Houston R. J., Anal. Chem., 20, 49 (1948).
9. Vilim R., Makromolekularni Chemie (Pardubice), 97 (1956).
10. Kolthoff I. M., Harris W. E., J. Polymer Sci., 2, 49 (1947).

Фильтрование и центрифугирование

При синтезе полимеров часто бывает необходимым отделить твердую фазу, распределенную в жидкости (кристаллы, выпавшие из маточного раствора, или полимер, осажденный из раствора в виде порошка). В большинстве случаев осадки можно отфильтровать через фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера при пониженном давлении например, при помощи водоструйного насоса. Иногда вместо фильтровальной бумаги применяют фильтровальную хлопчатобумажную ткань или в случае сильных кислот и оснований — поливинилхлоридную ткань и воронку Шотта. Большие количества кристаллического осадка или порошкообразного полимера можно быстро отфильтровать на барабанной центрифуге. Типичная лабораторная барабанная центрифуга с закрепленной в ней фильтровальной тканью имеет объем 2 *л* и вращается со скоростью 3000 *об/мин.*

Труднофильтруемые осадки некоторых полимеров лучше отделять и промывать декантацией. Процесс этот можно значительно ускорить применением лабораторной центрифуги для пробирок. Объем четырех пробирок составляет около 800 *мл.*

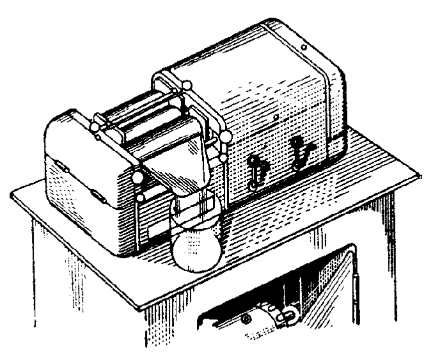
Вязкие растворы полимеров, содержащие небольшие количества твердых примесей, фильтруют на стеклянных воронках Шотта или при повышенном давлении через патронные фильтры.

Перемешивание

При получении полимеров часто приходится перемешивать вязкие вещества, например лаки, пасты, твердые тела различной степени измельчения и разной плотности (термопласты). При перемешивании их необходимо нагревать для уменьшения вязкости или охлаждать, когда повышение температуры недопустимо.

В лаборатории пластмасс для этих целей применяют ступки, мешалки различных типов, вальцы и смесители.

В большом лабораторном или полупромышленном масштабе во многих случаях удобно пользоваться легкой переносной металлической механической мешалкой со съемным пропеллером. Скорость вращения мешалки составляет 50—300 *об/мин.* Штатив, на котором мешалка крепится вместе с электродвигателем, должен иметь передвижную полку для посуды с перемешиваемыми веществами.


Рис. 9. Краскотерка.

В настоящее время в лабораториях и на производстве все шире применяют мешалки с гибким приводом. Это очень удобно, так как отпадает надобность применять специальные конструкции для закрепления электродвигателя и вала мешалки.

Для энергичного перемешивания очень вязких жидкостей, например поливинилхлоридной пасты, можно употреблять электрическую дрель (1500 *об/мин*), помещая в патрон дисковую мешалку.

Гомогенизацию поливинилхлоридной пасты можно проводить иа трехвалковой краскотерке (рис. 9), которая является главным аппаратом для растирания пигментов.

Электродвигатель мощностью 0,5 *квт* через ременную и зубчатую передачи приводит в действие три стальных валка диаметром 50 *мм* и длиной 250 *мм*, вращающиеся с различной скоростью (200, 100 и 50 *об/мин* соответственно). Первый и третий валки сконструированы так, чтобы можно было точно регулировать расстояние между ними и средним валком.

Пигмент и жидкую массу предварительно смешивают в ступке, затем медленно равномерной струей выливают на первый валок. Масса перетирается в щели между первым и вторым и вторым и третьим валками, а затем снимается ножом из листовой латуни и направляется в приемник. Растирание можно производить многократно, уменьшая зазор между валками.

Для гомогенизации составляющих при получении феноло-формальдегидного пресспорошка применяют вальцы, которые отличаются значительно более прочной конструкцией и имеют обогрев и охлаждение.

Принцип действия вальцов показан на рис. 10. Валки вращаются с различной скоростью (фрикция 1,1), причем валок, вращающийся с меньшей скоростью, делает 17—21 *об/мин*.

Конструкция вальцов показана на рис. 11. Вальцы состоят из двух чугунных станин, двух неподвижных подшипников *1*, двух подвижных подшипников *2*, двух валков *3* и *4* (валок *3* перемещается вместе с подшипниками *2*), двух сцепленных между собой чугунных шестерен *6* и шестерни *7*. Стойка вальцов состоит из основания *8*, верхней плиты *9* и двух торцовых плит *10* и *11*, соединенных между собой стяжными шпильками *12*. Перемещение подвижных подшипников и переднего валка для регулирования толщины слоя материала осуществляется с помощью винтов *13*. Подшипники смазывают при помощи масленок *14*, закрепленных на станине вальцов. Валок *3* приводится в действие парой чугуниых шестерен *6*, передний валок *4* — с помощью шестерни *7*. Допустимая величина зазора между валками достигает 6 *мм*. Валки изготовляются полыми с подводкой пара или охлаждающей воды. Внутренняя трубка *5* служит для ввода воды или пара. Вода удаляется через щель между валком и трубкой. Перед рабочим валком шарнирно укреплен нож, который срезает с валка переработанный материал.

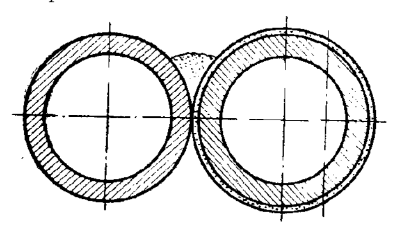


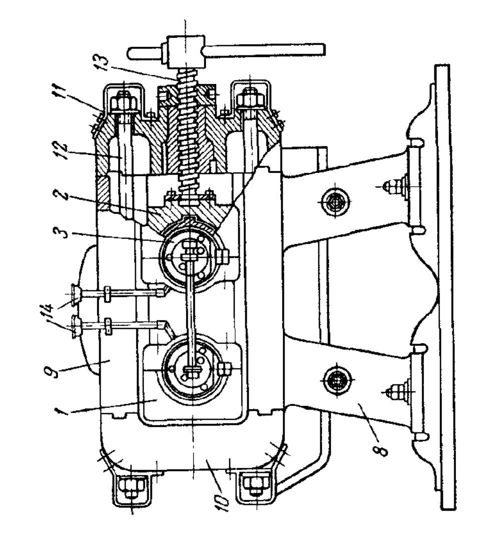
Рис. 10. Вальцы (принцип действия)

Привод вальцов снабжен электромагнитным тормозом, прикрепленным на муфте сцепления между электродвигателем и редуктором. Тормоз служит для мгновенной аварийной остановки вальцов. Тормоз включается нажатием планки, помещенной над вальцами.

Для небольших вальцов диаметром 200 *мм* и рабочей шириной до 500 *мм* применяют электрообогрев.

В качестве смесителей часто применяют оборудование, обычно используемое для дробления твердых тел, например шаровые, дисковые или коллоидные мельницы. Процесс перемешивания в этих мельницах происходит за счет размола и растирания частиц взвеси.

Для смешения твердых тел применяют самые разнообразные смесители. Наиболее распространенным лабораторным смесителем является смеситель Вернера—Пфлейдерера (рис. 12). Этот смеситель имеет газовый обогрев и работает под вакуумом.



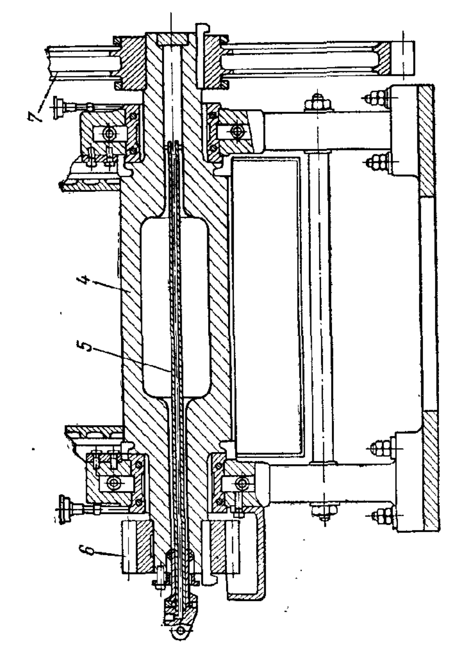


Рис. 11. Лабораторные вальцы:

1—неподвижный подшипник; *2*—подвижный подшипник; *3*—подвижный валок; *4*—валок; *5*—трубопровод для воды или пара; *6, 7*—шестерни; *8*—основание; *9*—верхняя плита; *10, 11*—торцовые плиты; *12*—стяжная шпилька; *13*—прижимной винт; *14*—масленки.

Главной частью смесителя является корыто *1* со специально сконструированным дном, в котором находятся две Z-образные лопасти *2*. Корыто снабжено рубашкой *3* со штуцером *4* для термометра. В качестве теплоносителя применяется масло. Крышка смесителя *5* с двумя смотровыми стеклами *7* и штуцером *8* для присоединения к вакуумной линии крепится струбцинами *6*. Обогрев производится газовыми горелками *9*.

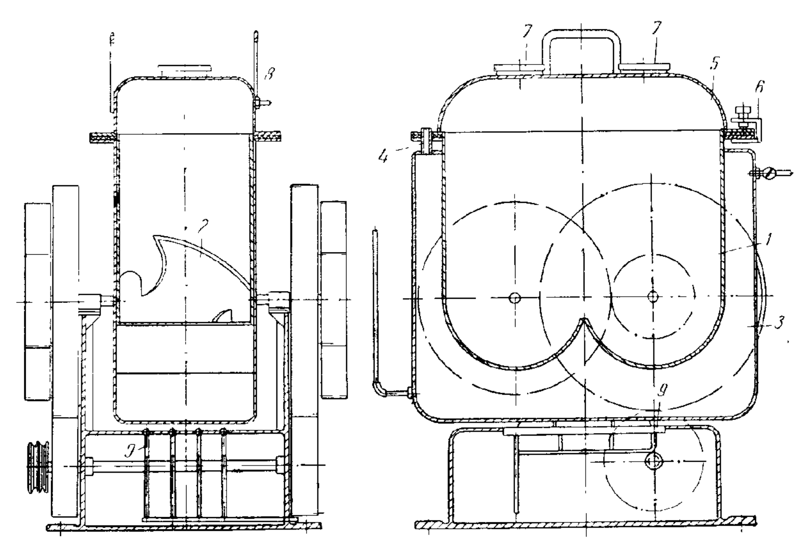


Рис. 12. Вакуумный смеситель:

1—корыто; *2*—лопасть; *3*—рубашка; *4*—штуцер для термометра; *5*—крышка; *6*—струбцины; *7*—смотровые стекла; *8*—штуцер; *9*—газовые горелки.

Привод решен таким образом, что дает возможность разгрузить смеситель во время работы опрокидыванием корыта. Корыто смесителя футеровано кислотоупорной сталью. Лопасти смесителя вращаются в противоположных направлениях с отношением чисел оборотов 2:3 при окружной скорости 0,1—0,15 *м/сек*. Направление вращения лопастей можно изменять, меняя направление вращения электродвигателя. В смесителе обеспечивается тщательное перемешивание материала.

Смеситель работает не только при комнатной, но и при повышенной температуре. В таких смесителях можно проводить реакции, сопровождающиеся выделением летучих компонентов (последние можно удалить при подключении смесителя к вакуумной линии). Поскольку при газовом обогреве температура

достигает 200 °C, то можно проводить также желатинизацию поливинилхлорида.

Процесс перемешивания может быть заменен встряхиванием. Встряхивание применяют обычно в простых случаях, главным образом при небольших объемах реагентов и реакциях, не требующих дозировки компонентов, протекающих при комнатных температурах. Встряхивание применяют также в тех случаях, когда применение мешалок затруднено. Например, в небольших автоклавах высокого давления. Если реакция протекает при повышенной температуре, аппарат снабжают нагревательной рубашкой и помещают в трясучку.

Трясучки могут иметь разную конструкцию. Широкое применение нашли трясучки с движущимся столом (60 колебаний в минуту). Применяются также приборы, работающие по принципу вращательного движения вдоль вертикальной или горизонтальной оси сосуда, главным образом автоклавов высокого давления.

Литература

1. Левин А. Н., Бесходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластических масс, Госхимиздат, 1950, стр. 44.
2. Сборник Technika laboratoryjna w chemii organicznej, PWN, Warszawa, 1958, str. 81.

Пропитка

Слоистые пластики получаются путем пропитки наполнителя термореактивными смолами с последующей сушкой и прессованием при повышенной температуре.

Смолы для пропитки применяют в виде водных или спиртовых эмульсий и растворов. Другие растворители применяют редко.

Наполнителем чаще всего служит бумага или ткань. Бумагу применяют из отбеленной или неотбеленной целлюлозы, цветную или печатанную. Масса 1 $м^2$ бумаги равна 20—250 *г*. Бумага, пропитанная клеем, не употребляется, так как она имеет пониженную величину водопоглощения, однако бумага должна быть по возможности влагостойкой. Для слоистых пластиков применяют хлопчатобумажную ткань с добавлением искусственного волокна. Технические неотбеленные ткани имеют массу 150—600 $г/м^2$. Для специальных целей употребляют стеклоткань.

В качестве связующего для производства слоистых пластиков чаще всего применяют феноло-, мочевино- и меламино-формальдегидные смолы.

При отсутствии соответствующего оборудования бумагу или ткань можно пропитывать в фотографической кювете. В кювету наливают раствор смолы. Ленту наполнителя погружают в раствор и несколько раз протягивают через кювету. Избыток смолы удаляют, протягивая пропитанный материал между двумя стеклянными трубками, зажатыми на концах резинками, и сушат в лабораторном сушильном шкафу.

Этот способ пропитки является самым простым, но во многих случаях он не дает желаемых результатов, поскольку размеры пропитываемого листа ограничены и сама пропитка очень неудобна.

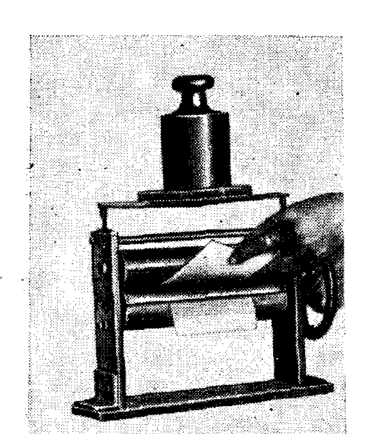


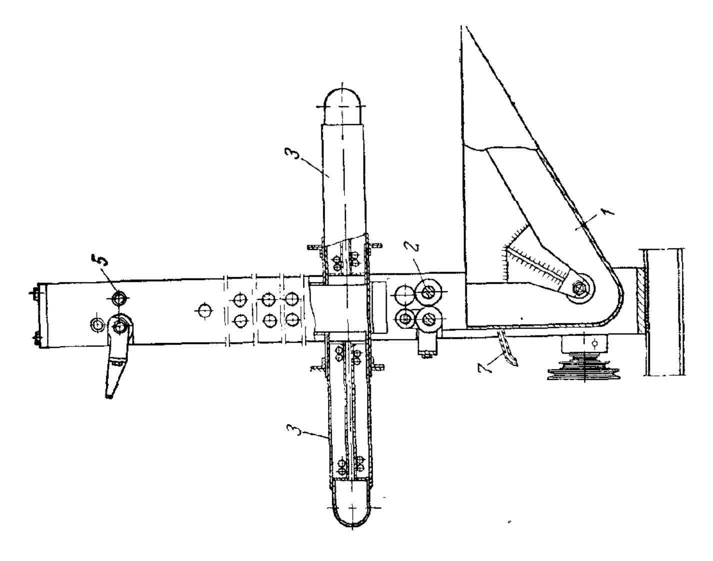
Рис. 13. Пропиточное приспособление.

На рис. 13 показано приспособление для пропитки наполнителя, состоящее из двух гуммированных валков. Нижний валок имеет ручной привод, верхний прижимается к нижнему грузом, помещенным на специальной подставке. Под нижним валком помещается передвижное корыто для раствора смолы, позволяющее регулировать глубину погружения валка и облегчающее промывку.

Пропиточные приспособления такого типа дают возможность более равномерно пропитать материал, что является их преимуществом перед ручной пропиткой в кювете. Однако и в этом случае пропитка носит периодический характер и для тщательной пропитки требуется многократное пропускание наполнителя через валки.

На рис. 14 показана схема вертикальной лабораторной пропиточной машины. Пропиточная машина состоит из ванны *1*, гуммированных валков *2* для отжатия избытка смолы, двух шахт для нагрева воздуха *3*, туннельной сушки *4*, гуммированных ведущих валков *5*. Воздух из компрессора подают по трубе *6*. Регулировку температуры в сушилке осуществляют изменением количества воздуха, подаваемого из компрессора.

Рулон бумаги или ткани шириной 20 *см* помещают на штативе так, чтобы он мог свободно раскручиваться. Ленту протягивают через ванну, отжимные валки, ведущие валки и приклеивают к ролику, закрепленному на другом штативе. Затем



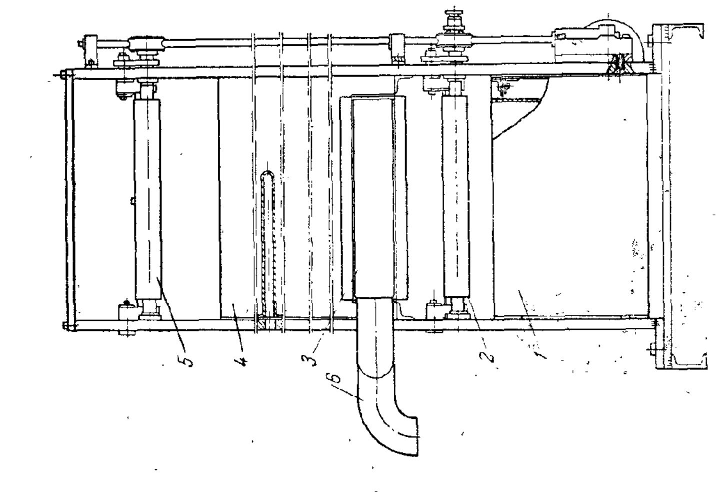


Рис. 14. Лабораторная пропиточная машина:

1—ванна; *2*—гуммированные валки; *3*—обогревательные камеры; *4*—туннельная сушилка; *5*—гуммированные валки; *6*—труба для подачи воздуха; *7*—переливная труба.

включают обогрев и, регулируя количество пропускаемого воздуха, устанавливают в сушилке необходимую температуру. В ванну наливают смолу до уровня, определяемого переливной трубкой 7. Валки 2 и 5 нагружают гирями (около 2 *кг*) и включают привод пропиточной машины. Скорость пропитки также можно регулировать. Пропитанный и высушенный материал наматывают вручную.

Описанное приспособление для пропитки позволяет достаточно точно регулировать параметры пропитки и сушки. Конечно, на этой машине возможна только двусторонняя пропитка ткани или бумаги.

Прессы для термореактивных смол

Одним из методов формования искусственных смол является прессование. Аппаратура состоит из формы, в которую помещают смолу, и пресса, обеспечивающего необходимое давление. При прессовании находящийся в форме материал нагревают до пластического состояния и придают ему нужную форму под действием давления. При этом вследствие действия высоких температур происходит сшивание макромолекул и фиксирование формы, приданной изделию.

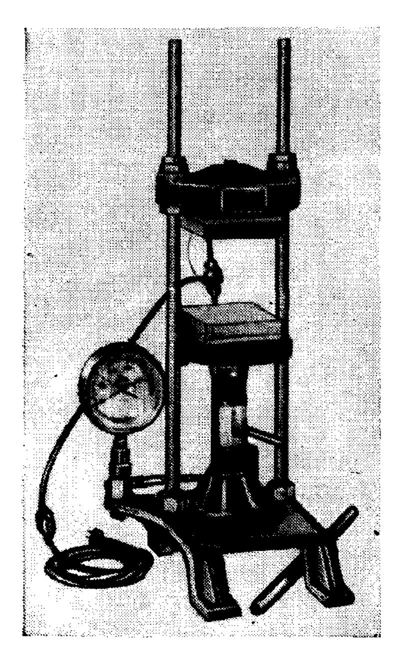


Рис. 15. Маленький лабораторный пресс типа «Карвер» для прессматериалов и слоистых пластиков.

Термореактивные феноло-формальдегидные, мочевино- и меламино-формальдегидные прессматериалы перерабатывают обычным и литьевым прессованием. Для этого чаще всего применяют гидравлические прессы.

Различают два вида прессов: а) прессы для прессматериалов и б) прессы для слоистых пластиков. Прессы для прессматериалов имеют две плиты, на которых крепится форма. Отличительной особенностью прессов для слоистых пластиков является многоэтажность и наличие большого числа плит с раздельным обогревом каждой плиты.

Универсальный лабораторный пресс «Карвер» с нижним давлением для прессматериалов и слоистых пластиков показан на рис. 15. Размеры плиты 150×150 *мм*, максимальное усилие 900 *кгс*. Пресс имеет две или более плит с регулируемым электрическим обогревом. В плитах просверлены отверстия для контрольных термометров. Пресс весит около 60 *кг* и имеет небольшие габариты.

Ввиду того что в плитах отсутствуют отверстия для закрепления форм, необходима такая конструкция форм, чтобы их можно было открывать вне пресса.

Ниже приводится характеристика 30-тонного пресса с верхним давлением, пригодного и доступного для учебных лабораторий пластических масс.

Усилие $P_{макс.}$ вниз, *кгс*	30 000
Усилие $P_{макс.}$ вверх, *кгс*	5 000
Размер плит, *мм*	360×310
Расстояние между плитами в свету, *мм*	328
Ход траверсы, *мм*	200
Максимальное давление, *кгс/см²*	315
Ход выталкивающего плунжера, *мм*	140
Давление в линии, *кгс/см²*	475
Мощность электродвигателя, *квт*	1,1
Число оборотов электродвигателя, *об/мин*	1430
Вес, *кгс*	600

Для прессования термореактивных прессматериалов в лабораториях применяют гидравлические прессы различной конструкции с усилием не менее 10 000—15 000 *кгс*. Прессы имеют индивидуальный или общий привод.

Гидравлический пресс с усилием 12 000 *кгс*, в котором стол передвигается вручную при помощи винта и маховика, показан на рис. 16. Давление прессования создается посредством винтового масляного насоса с ручным приводом.

На рис. 17 показан этажный пресс с четырьмя полками для прессования слоистых пластиков. Прессы для слоистых пластиков бывают обычно с нижним давлением. В малых лабораторных прессах применяют электрический обогрев, промышленные прессы обогреваются паром и имеют водяное охлаждение плит.

Прессы снабжены стальными хромированными полированными плитами, которые придают блеск полученным слоистым пластикам.

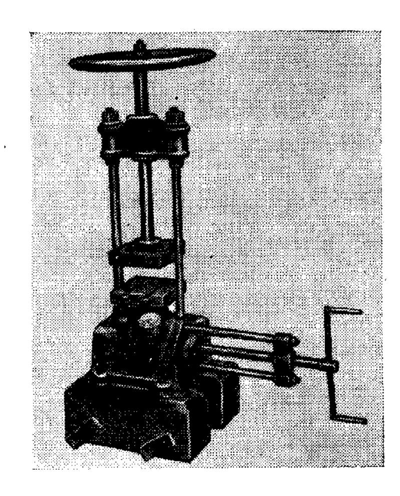


Рис. 16. Гидравлический пресс с усилием 12 000 *кгс.*

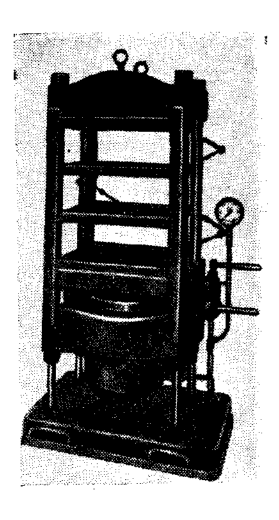


Рис. 17. Этажный пресс для слоистых пластиков.

Литература

1. Gosztowtt L., Prasy hydrauliczne, PWT, Warszawa, 1955.
2. Левин А. Н., Бесходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластических масс, Госхимиздат, 1950.
3. Suchorzewski T., Prasowanie tloczyw fenolowych, PWT, Warszawa, 1955, str. 23.

Литьевые машины

Термопластичные материалы, например полистирол, полиэтилен, полиамиды, полиметилметакрилат, ацетат целлюлозы и другие, перерабатывают на литьевых машинах.

В отличие от термореактивных пластмасс размягчение термопласта происходит не в форме, а в специально обогреваемой камере — нагревательном цилиндре. Материал в расплавленном состоянии продавливается плунжером из цилиндра через узкое отверстие в зажатую между плитами пресса охлаждаемую форму. Термопласт заполняет форму и застывает в ней; при этом фиксируется приданная ему конфигурация.

На рис. 18 приведена схема машины для литья под давлением. Литьевая система состоит из обогреваемого цилиндра *1*, плунжера *2*, привода *3*, загрузочной воронки *4* и дозатора *5*. Закрывающая система состоит из плит *6* (закрепляющих половинки формы), формы *7*, рычагов *9* (обеспечивающих плотное прижатие половинок форм после их закрытия), выталкивателя *8* и вспомогательных устройств.

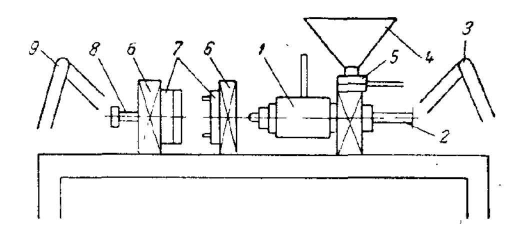


Рис. 18. Схема литьевой машины:

1—цилиндр; *2*—плунжер; *3*—приводы; *4*—загрузочная воронка; *5*—дозатор; *6*—плиты для крепления формы; *7*—форма; *8*—выталкиватель; *9*—система для закрытия формы.

Основными частями машины являются цилиндр и плунжер. В цилиндре литьевая масса нагревается до определенной температуры (температура литья) и под давлением вводится в форму. От правильной работы цилиндра и плунжера в большой степени зависят вид и качество изделий.

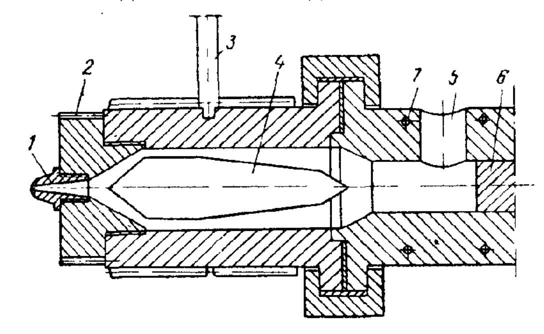


Рис. 19. Разрез цилиндра литьевой машины.

Устройство цилиндра показано на рис. 19. Цилиндр имеет сопло *1*, нагреватели *2* и оправку для термометра *3*. Внутри цилиндра помещается торпеда *4*, в задней части находится отверстие *5*, через которое литьевая масса поступает в цилиндр. Во время работы эту часть цилиндра охлаждают, пропуская

по каналам *7* проточную воду. Цилиндр закрывается плунжером *6*. При больших диаметрах цилиндра плунжер охлаждается водой.

Существует много типов литьевых машин, отличающихся друг от друга конструкцией, видом привода и системой управления. Ниже приводится общая классификация литьевых машин:

1) ручные, полуавтоматические и автоматические;

2) ручные, пневматические, механические, гидравлические и смешанные;

3) с горизонтальной или вертикальной плоскостью разъема формы;

4) с производительностью за цикл — 1, 10, 50, 100 *г* и т. д.;

5) с горизонтальным и вертикальным расположением цилиндра;

6) одноцилиндровые, двухцилиндровые и многоцилиндровые.

Эта классификация позволяет довольно полно охарактеризовать тип литьевой машины.

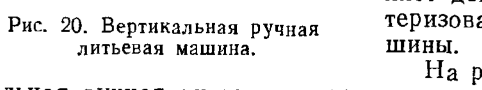


Рис. 20. Вертикальная ручная литьевая машина.

На рис. 20 показана вертикальная ручная литьевая машина для получения деталей массой от 1 до 5 *г*. Эта маленькая лабораторная настольная машина массой около 25 *кг*, с электрообогревом, ручным управлением и автоматической регулировкой температуры.

На рис. 21 показана одноцилиндровая ручная, горизонтальная литьевая машина для получения изделий массой до 10 *г*. Станина машины выполнена из швеллера. Слева и справа на ней помещены две плиты с закрепленными на них двумя параллельными направляющими.

Литьевая система и передвижная плита, закрывающая форму, помещены на тех же направляющих. При передвижении рычага влево перемещаются все подвижные плиты: плиты с основанием плунжера, плиты с нагревающим цилиндром и плиты с половиной формы до момента закрытия формы. Дальнейшее передвижение рычага требует увеличения нажима для преодоления сопротивления пружин. В этом положении форма закрывается с некоторым усилием. При дальнейшем движении сопло

соприкасается с литником формы, происходит передвижение плунжера в цилиндре и впрыск в форму. По окончании литья рычаг передвигают вправо. При этом плунжер передвигается в цилиндре в обратном направлении, отодвигается сопло и форма открывается. На последнем этапе цикла выталкиватель выбрасывает изделие.

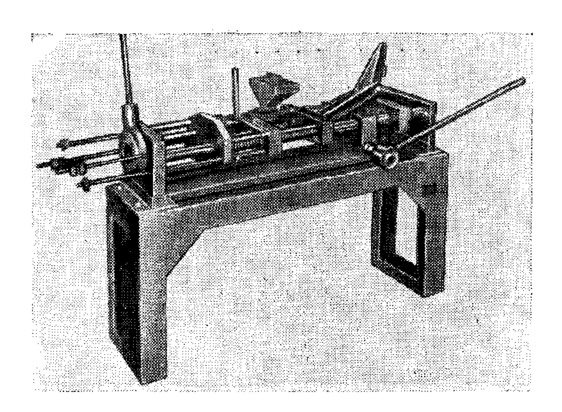


Рис. 21. Горизонтальная ручная литьевая машина.

Часто применяют ручные литьевые машины для получения изделий массой до 20 *г*. Они отличаются от описанной выше машины тем, что имеют независимую систему, закрывающую форму, также управляемую вручную.

На рис. 22 показана литьевая машина с механическим приводом литьевой системы и ручным управлением системы, закрывающей форму. Литьевая машина с одним обогреваемым цилиндром в горизонтальной плоскости имеет вертикальную плоскость разъема формы. Производительность машины 30 *г* за один цикл. В отличие от ручной литьевой машины нагревающий цилиндр крепится на неподвижной плите. Плунжер приводится в действие электродвигателем через ременную и зубчатую передачи и снабжается электромагнитным тормозом. Продолжительность литья регулируется автоматически.

Подробная характеристика литьевой машины этого типа приведена ниже:

Производительность, *г*	30
Диаметр плунжера, *мм*	40
Максимальное давление литья, *кгс/см²*	1100
Максимальная поверхность литого изделия, *см²*	140

Производительность цилиндра, *кг/ч*	7,5
Ход плунжера, *мм*	140
Максимальное раскрытие формы, *мм*	380
Минимальное раскрытие формы, *мм*	220
Максимальная высота формы, *мм*	160
Минимальная высота формы, *мм*	70
Мощность нагревателей цилиндра, *вт*	1400
Мощность электродвигателя, *квт*	5,5
Число оборотов электродвигателя, *об/мин*	1420
Вес, *кгс*	1800

В производстве все шире применяют автоматические литьевые машины для изделий массой больше 30 *г* с гидравлическим приводом.

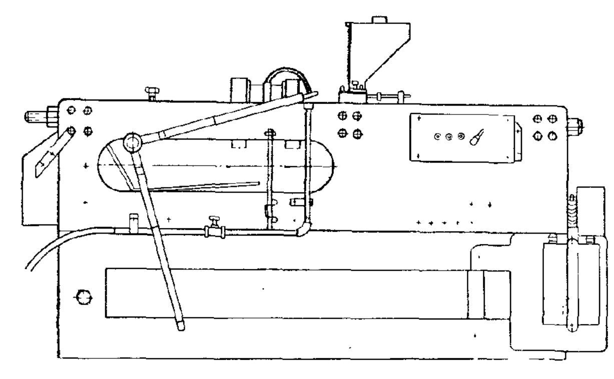


Рис. 22. Полуавтоматическая литьевая машина.

Обслуживание полуавтоматических и автоматических литьевых машин очень сложно и требует большого опыта.

Литература

1. Bojarski J., Wtryskarki, PWT, Warszawa, 1960.
2. Левин А. Н., Бесходарный Н. Ф., Оборудование заводов пластических масс, Госхимиздат, 1950, стр. 233.

Экструдеры

Метод экструзии применяется для получения из термопластов и реже из термореактивных пластмасс листов, пленок, труб и различного рода профилей.

Схема лабораторного экструдера показана на рис. 23.

Экструдер состоит из привода *1*, редуктора *2*, цилиндра *3* с червяком *4*, нагревателей *5* и головки *6* с формующим элементом *7*. Материал поступает в машину через загрузочное отверстие. В цилиндре материал плавится и в виде непрерывного профиля при давлениях 200—500 *кгс/см*² выдавливается через головку. Затем изделие охлаждается водой или воздухом.

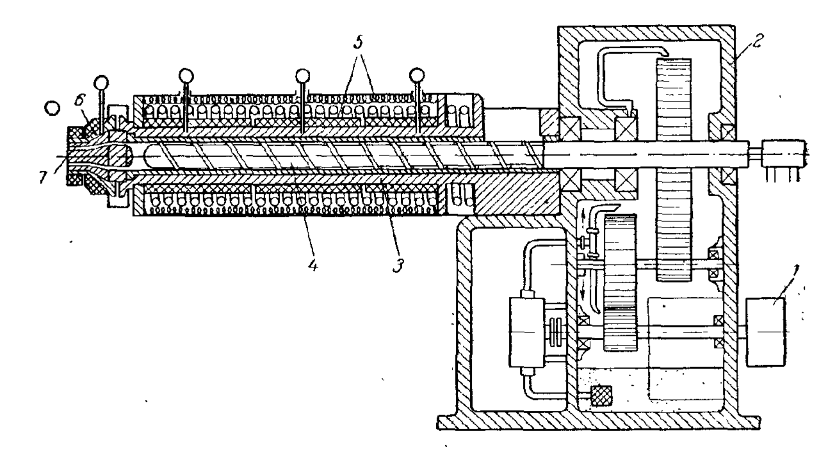


Рис. 23. Схема одночервячного экструдера.

Ниже приведена характеристика лабораторного экструдера производительностью около 3 *кг/ч*:

Диаметр червяка, *мм*	30
Характеристика червяка	Постоянный шаг, переменный диаметр нарезки
Длина червяка, *мм*	360
Скорость вращения червяка, *об/мин*	20/70
Число зон обогрева	3
Мощность нагревателя, *вт*	1100
Мощность двигателя, *л. с.*	2
Вес, *кгс*	150
Охлаждение червяка	Водяное

Прутки и простые профили небольших поперечных сечений длиной несколько метров можно формовать на гидравлическом прессе, применяя приспособление, показанное на рис. 24[1].

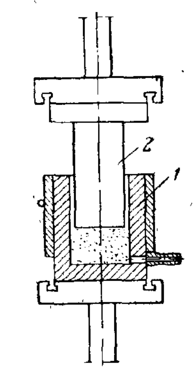


Рис. 24. Литьевое прессование[1].

Порцию материала вводят в нагретый электрическими нагревателями блок *1*, опускают пуансон *2* и затем, постепенно поднимая нижний столик пресса, выдавливают расплавленный материал. После выдавливания всего количества материала форму открывают, опуская столик пресса, и вводят новую порцию пластмассы.

Литература

1. Lontz J. F., Jaffe J. A., Robb L. E., Happoldt W. B., Ind. Eng. Chem., 44, 1807 (1952).

Оборудование для вакуум-формования

Методом вакуум-формования из листов термопластов получают изделия несложной формы. Схематически процесс формования показан на рис. 25. Форма *1* устанавливается на плиту *2*, к которой подсоединен через трубопровод *3* лабораторный масляный вакуум-насос и через трубопровод *4* небольшой компрессор. На поверхности формы расположен ряд отверстий; по контуру форма имеет резиновую прокладку *5*. После закрепления листа термопласта *6* (толщиной 0,08—9 *мм*) по контуру формы прижимной рамкой *7* лист нагревают при помощи спиральных нагревателей *8* до температуры размягчения и включают вакуум. Лист прижимается к поверхности формы атмосферным давлением и принимает ее конфигурацию. Готовое изделие удаляется сжатым воздухом.

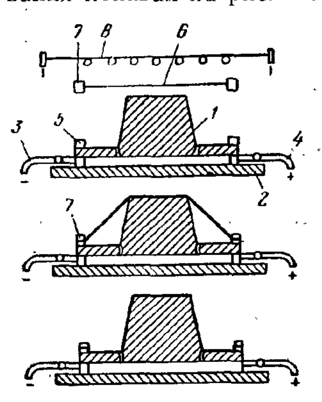
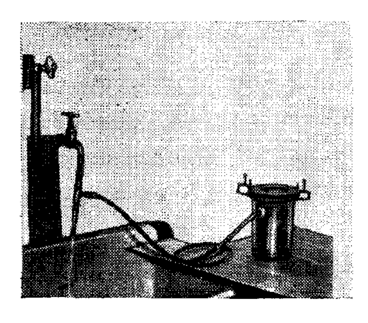


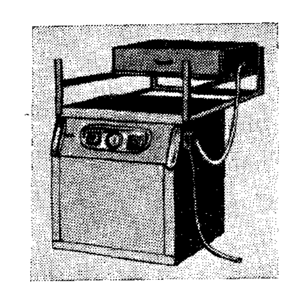
Рис. 25. Вакуум-формование.

Прибор для вакуум-формования в лабораторном масштабе показан на рис. 26. Он представляет собой сборник с отшлифованным краем (стеклянный). Для этой цели с успехом можно использовать вакуум-эксикатор.

Деревянное кольцо с пружинными зажимами прижимает пленку к отшлифованному краю. Стеклянный сосуд соединяется с вакуум-насосом.

На рис. 27 показано лабораторное оборудование для вакуум-формования с поверхностью столика 630×500 *мм*. В нижней части аппарата помещаются вакуум-насос и компрессор. Нагреватели мощностью 2—4 *квт* можно включать группами, что даст возможность подбирать условия формования в зависимости от толщины листа.


Рис. 26. Лабораторный прибор для вакуум-формования.


Рис. 27. Лабораторная аппаратура для вакуум-формования.

Литература

1. Schrader W., Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych (перевод с немецкого), PWT, Warszawa, 1958.

Газопламенное напыление пластмасс

При газопламенном напылении пластмасса, находящаяся при комнатной температуре в виде твердого порошка или пасты, нагревается и расплавляется, а затем распыляется сжатым воздухом на предварительно подготовленную поверхность. Обычно такое покрытие наносится на металл, очищенный и подогретый до температуры плавления пластмассы.

Процесс газопламенного напыления аналогичен окраске из пистолета с той лишь разницей, что пластмасса после выхода из сопла до момента попадания на поверхность проходит через газовое пламя. При этом пластмасса размягчается или желатинизируется, и после остывания получается однородное покрытие.

Оборудование типа ВСИ для газопламенного напыления поливинилхлоридной пасты, показанное на рис. 28, состоит из пистолета, сборника пасты, источника сжатого воздуха, источника газа (ацетилен) и шлангов. Оборудование для газопламенного напыления поливинилхлоридного порошка, показанное на рис. 29, состоит из пистолета, сборника порошка, источника сжатого воздуха, источника газа и шлангов.

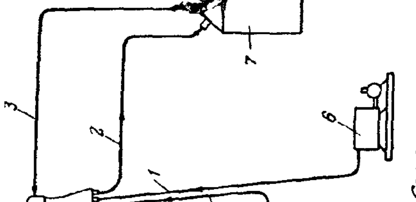


Рис. 29. Схема аппаратуры для пламенного напыления поливинилхлоридного порошка:

1—трубопровод для подвода воздуха; 2—трубопровод, соединяющий пистолет со сборником порошка; 3—трубопровод для взвеси порошка; 4—трубопровод для подвода газа; 5—баллон с газом; 6—компрессор; 7—сборник порошка; 8—вентиль для регулировки давления горючего газа.

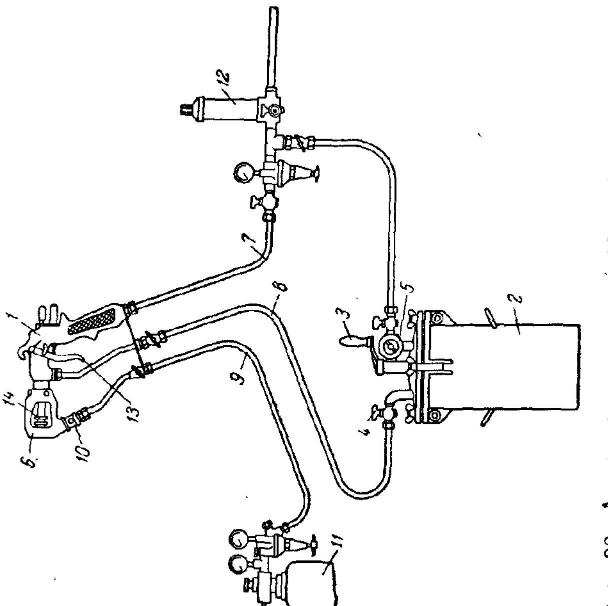


Рис. 28. Аппаратура для пламенного напыления поливинилхлоридной пасты:

1—пистолет; 2—сборник пасты; 3—мешалка; 4—кран для подключения пистолета; 5—редуктор; 6—кольцевая горелка; 7—трубопровод для подвода сжатого воздуха; 8—трубопровод для подвода пасты в пистолет; 9—трубопровод для подвода газа; 10—инжектор; 11—стальной баллон с газом; 12—масляный фильтр; 13—рычаг; 14—форсунка.

Литература

1. Kowalski Z., Nowe metody wytwarzania powłók z tworzyw sztucznych, Nowa technika, PWT, Warszawa, zeszyt 28, 1960.
2. Gajewski A., Tworzywa, 3, 45 (1958).
3. Сборник Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 353—359.

Оборудование для формования волокна из расплавов и растворов*

Аппаратура для формования волокна состоит из обогреваемого сосуда—котелка (рис. 30), в котором расплавляют полимер, прибора для формования волокна из растворов мокрым способом (рис. 31) и прибора для формования волокна из расплава (рис. 32).

Рис. 30. Котелок для формования волокна из расплава (сборник прядильного раствора):

1—сборник; 2—рубашка; 3—газовая горелка; 4—оправка термометра; 5—воздушка; 6—асбестовая изоляция; 7—крышка; 8—манометр; 9—трубка для термометра; 10, 11—игольчатые вентили; 12—гнездо фильеры.

Котелок (см. рис. 30) можно применять в качестве сборника прядильного раствора и в качестве автоклава для проведения синтеза волокнообразующих полимеров, т. е. получения расплавов полиэфиров или полиамидов непосредственно из мономеров. Котелок изготовлен из кислотоупорной стали и рассчитан на рабочее давление 10 *атм*. Сборник *1* котелка имеет общий объем 300 $см^3$, рабочий объем 150—200 $см^3$. Котелок снабжен нагревательной рубашкой *2*, наполненной высококипящей жидкостью, обогреваемой газовой горелкой *3*. До 130 °C применяют глицерин; выше 130 °C — высококипящие минеральные масла или силиконовую жидкость. Для обогрева выступа вместо газовой горелки можно применять электрическую спираль. В рубашку

* Составил А. Зябицкий.

вмонтирована трубка для термометра *4* и воздушка *5*. Вся рубашка, кроме выступа, покрыта асбестовой изоляцией *6*. Крышка *7* привинчивается к фланцу котелка шестью болтами и

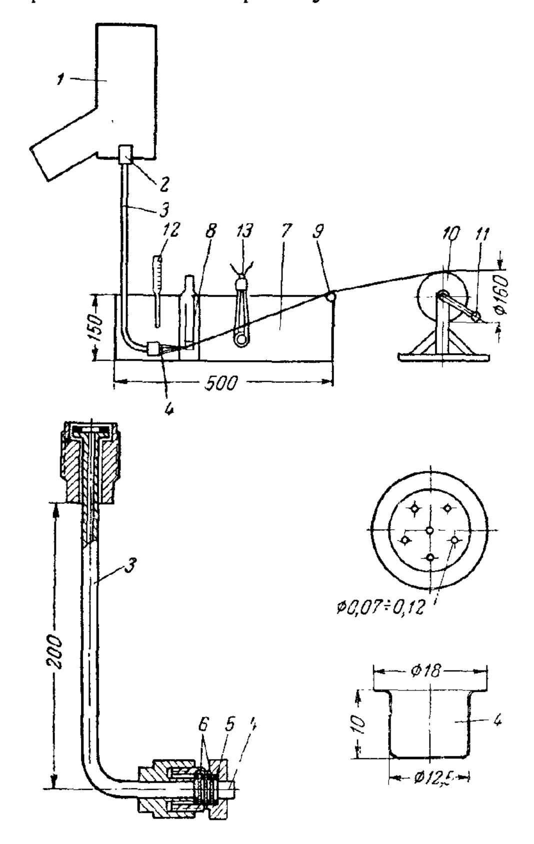


Рис. 31. Прибор для формования волокна из растворов.

уплотняется клингеритовой или свинцовой прокладкой. В крышку вмонтирована трубка с манометром *8* и двумя штуцерами, снабженными игольчатыми вентилями *10*, *11*, и трубка для термометра *9*, почти касающаяся дна котелка. Для обеспечения надежного уплотнения в крышке сделаны кольцевые канавки на поверхности, соприкасающейся с фланцем котелка. На фланце имеются такие же канавки. В днище котелка просверлено от-

верстие диаметром 3 *мм* и нарезано гнездо *12*, к которому можно привинтить удлинитель или фильеру.

Прибор для формования волокна из растворов мокрым способом (см. рис. 31) состоит из котелка *1* (см. рис. 30), удлинителя *3* (см. рис. 31) с фильерой *4*, осадительной ванны *7* и принимающей бобины *10*. Удлинитель *3* выполнен из медной трубки диаметром 10 *мм* с ниппельными гайками на концах. Одна из гаек ввинчивается в гнездо *2* котелка, другая соединяется с фильерой.

Фильера, изготовленная из стойкого к данной среде материала, имеет несколько прецизионных отверстий диаметром 0,07—0,12 *мм*. Ввиду трудности изготовления таких фильер в неприспособленной для этой цели мастерской лучше использовать готовые фильеры, применяемые в производстве вискозного волокна.

Фильера *4* уплотняется в патроне свинцовой прокладкой *5* и предохраняется от загрязнеиий несколькими слоями фильтровальной ткани *6*. Корыто осадительной ванны *7* изготавливается из кислотоупорной листовой стали толщиной 2 *мм* в виде прямоугольного параллелепипеда размерами 500×100×150 *мм*. Корыто ванны снабжается выдвигающейся рамкой *8*, которая служит для собирания выходящих из фильеры волокон, и стеклянной палочкой, выводящей волокно у выхода из ванны *9*. Ванна обогревается электронагревателем *13* мощностью 250—600 *вт*. Температура измеряется термометром *12*. Нагрев ванны и одновременно перемешивание можно осуществить с помощью ультратермостата Геплера или Вобсера. Сформованное в ванне волокно наматывается на бобину *10* диаметром 160 *мм* и длиной 100 *мм* из листового алюминия, помещенную на подставку и снабженную ручкой *11*. Бобина может иметь электрический привод через ременную передачу.

Прибор для формования волокна из расплава (см. рис. 32) состоит из котелка *1* (см. рис. 30), гайки *2* с плоской фильерой *3* и бобины *5*.

На рис. 32 в увеличенном масштабе показана гайка *2* и фильера *3*. Гайка изготавливается из конструкционной стали, фильера из хромоникелевой стали, стойкой к окислению и действию переменных температур. Фильера имеет одно или несколько отверстий диаметром 0,3—1 *мм*. Гайка *2* фильеры имеет двустороннее уплотнение из алюминиевых колец *4*. Алюминиевые кольца помещают также в гнезде фильеры (*12* на рис. 30). Алюминиевая бобина *5* диаметром 160 *мм* и длиной 100 *мм* смонтирована непосредственно на валу коллекторного двигателя *6* мощностью 100—150 *вт*. Бобина *5* должна быть точно взвешена. Скорость намотки волокна регулируют изме-

нением скорости оборотов двигателя при помощи реостата или автотрансформатора. Число оборотов двигателя равно 200—1000 *об/мин*, что соответствует скорости намотки 100—500 *м/мин*. Бобину *5* монтируют на 2—3 *м* ниже котелка *1*.

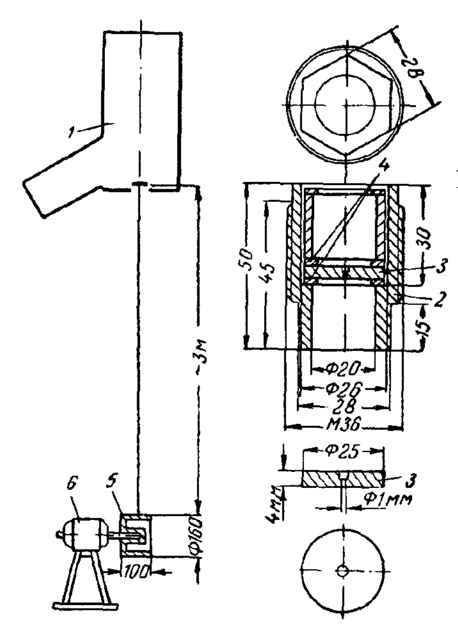


Рис. 32. Прибор для формования волокна из расплава полимера.

Толщину волокна регулируют количеством выдавливаемого через фильеру расплава и скоростью намотки волокна. При формовании волокна из расплава полимера толщину волокна рассчитывают по уравнению

$$Td = \frac{9000G}{W}$$

где Td — толщина волокна, *денье* (масса волокна длиной 9000 *м*, выраженная в *г*);

* В СССР толщина (тонина) волокна характеризуется *номером* волокна (число метров волокна в 1 *г*).— *Прим. перев.*

G — количество прядильной жидкости, проходящей через фильеру, *г/мин*;

W — скорость намотки волокна, *м/мин*.

При формовании волокна из растворов толщину волокна рассчитывают по уравнению

$$Td = \frac{9000Gc_1}{W} \cdot \frac{100}{100 - c_2}$$

где Td — толщина волокна, *денье*;

G — количество прядильного раствора, проходящего через фильеру, *г/мин*;

c_1 — концентрация полимера в прядильном растворе, вес. %;

W — скорость намотки волокна, *м/мин*;

c_2 — концентрация оставшегося растворителя и низкомолекулярных веществ в волокне, выходящем из ванны, вес. %.

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА

Для получения пластмасс обычно применяют технические препараты высокой степени очистки. Индивидуальные химически чистые вещества применяют в некоторых исследовательских работах и для синтеза небольших количеств особых препаратов. Ввиду большого влияния, которое оказывают даже небольшие количества загрязнений на течение процесса полимеризации или поликонденсации, техническое сырье имеет относительно большую степень чистоты. Однако в сырье содержатся небольшие количества ингибиторов или стабилизаторов, специально введенных (например, в винильных мономерах), или соединений, образующихся во время хранения (продукты окисления фенолов, аминов, альдегидов), продуктов полимеризации (винильные полимеры, формалин) и продуктов разложения (перекиси, азосоединения). Загрязнения должны быть удалены до применения препарата, для чего чаще всего пользуются разгонкой, экстракцией и кристаллизацией. Адсорбция, хроматография, вымораживание и другие методы применяются в редких случаях.

Разгонку жидких при комнатной температуре мономеров проводят на приборе для разгонки при атмосферном и пониженном давлении (рис. 33). Для разгонки применяют колбу емкостью 500 *мл* и ректификационную насадку (елочную или Видмера) длиной 50—60 *см*. Разделяющая способность этого прибора небольшая (около 5 теоретических тарелок), однако он

вполне пригоден для отделения ингибитора от таких мономеров, как винилацетат, стирол, метилметакрилат и другие. В этих приборах нельзя применять резиновые пробки, так как они содержат свободную серу, которая является ингибитором полимеризации.

Прибор для фракционной разгонки эффективностью 18—20 теоретических тарелок (рис. 34) применяется для очистки мономеров с температурой кипения в пределах 60—180 °С или при пониженном давлении. Ректификационная колонна длиной 75 *см* помещается в рубашку из двух стеклянных труб. Для поддержания адиабатических условий ректификации используется электрический обогрев. В качестве насадки применяют стеклянные спирали диаметром 2 *мм*,

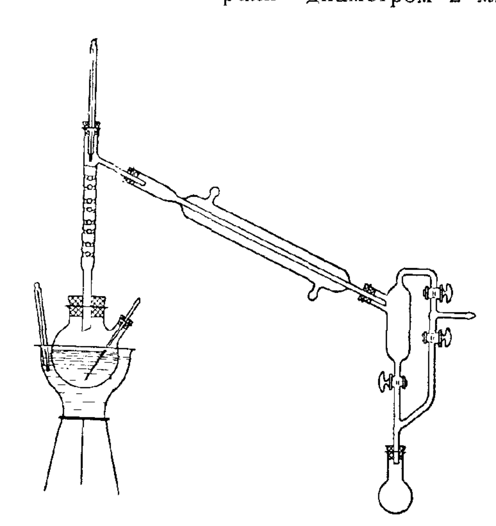


Рис. 33. Прибор для фракционной разгонки с елочным дефлегматором.

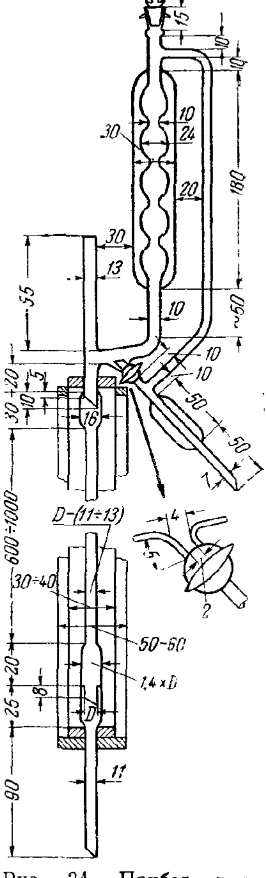


Рис. 34. Прибор для фракционной разгонки (18—20 теоретических тарелок).

выполненные из стеклянной палочки диаметром 0,4 *мм* (2—4 витка).

Разгонку высококипящих жидкостей (например, фенолов) проводят в приборе с воздушным холодильником (рис. 35). Если перегоняемый препарат легко застывает, то холодильник

должен иметь внутренний диаметр 8—10 *мм* и обогреваться инфракрасными излучателями.

Мономеры с низкой температурой кипения (винилхлорид —12 °С, бутадиен —4,5 °С) можно очищать разгонкой в видоизмененном приборе для аналитической низкотемпературной разгонки по Подбельняку (рис. 36). Вместо небольшой разгонной колбы применяют колбу емкостью 500 *мл*, помещенную в сосуд Дьюара. Разгонную колбу охлаждают смесью этилового спирта с сухим льдом, а головку колонны — двуокисью углерода из баллона. При диаметре ректификационной колонны 4 *мм* полу-

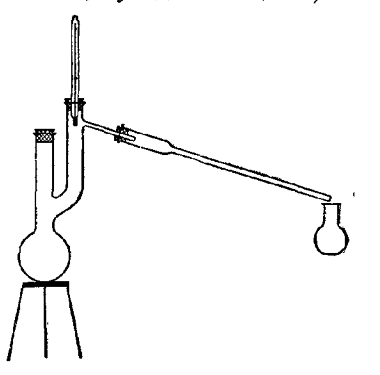


Рис. 35. Прибор для разгонки с воздушным холодильником.

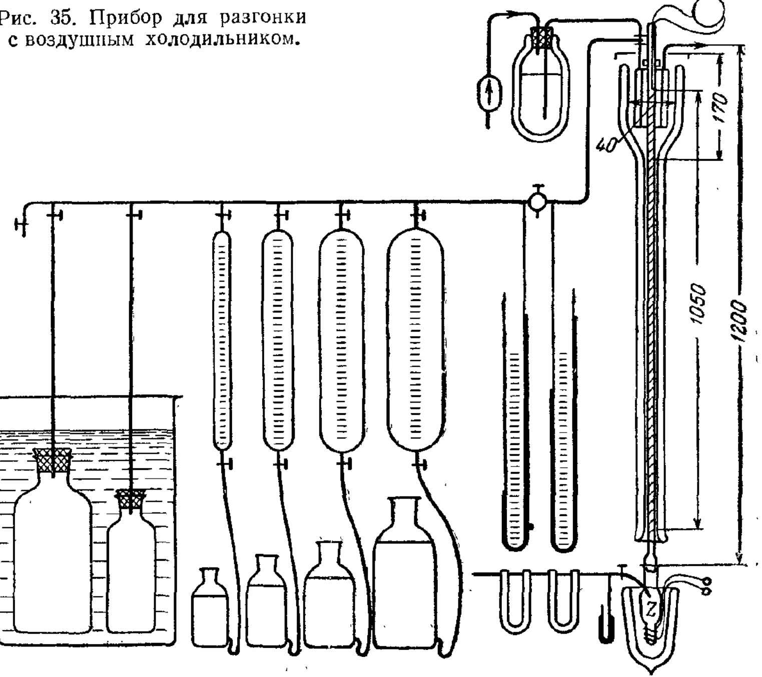


Рис. 36. Прибор для низкотемпературной разгонки.

чается около 250—300 *мл* дистиллята в час. Спирали колонны лучше всего изготавливать из новой серебряной проволоки диаметром 2 *мм*.

При разгонке больших количеств жидкости при атмосферном или пониженном давлении применяют металлическую аппаратуру. Для этой цели можно применять металлический реактор (см. рис. 4) для конденсации емкостью 10—250 *л*. Перед разгонкой следует проверить, не вызывает ли разгоняемая жидкость коррозии металлической аппаратуры.

Литература

1. Розенгарт М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, 1951.
2. Waszak St., Wacławik J., Analiza gazów, PWT, Warszawa, 1956, str. 87.

ХРАНЕНИЕ СЫРЬЯ

При хранении препаратов и полупродуктов, предназначенных для получения пластмасс, необходимо обратить внимание на специфические свойства некоторых материалов.

Газы

В лаборатории пластмасс применяют следующие газообразные вещества, хранящиеся в стальных баллонах под давлением: азот, двуокись углерода, хлор, винилхлорид, бутадиен, окись этилена.

Хранение сжиженных или сжатых газов в стальных баллонах требует знания и выполнения инструкции по обращению с сосудами, работающими под давлением. Баллоны необходимо устанавливать в специальные подставки для предотвращения их падения и облегчения транспортировки. На баллонах должны быть четкие надписи, указывающие на их содержимое. Особое внимание следует уделить тому, чтобы баллоны не подвергались действию прямых солнечных лучей, не ставились вблизи калориферов, нагревателей и т. п. Инициирование реакции полимеризации в баллоне приводит во всех случаях к разрыву баллона. Если склад помещается в бараке, где температура летом может превышать 30 °C, баллоны с мономерами необходимо перенести в более холодные помещения (подвалы).

Отбор газов непосредственно через вентиль баллона недопустим. Для этой цели применяют мембранные или игольчатые редукторы. В качестве прокладочного материала лучше всего

применять фибру или кожу, из которых вырезают кружки соответствующих размеров. Газообразные мономеры горючи и при работах с ними применение открытого пламени не разрешается.

Жидкости

Небольшие количества жидкостей хранят в склянках со стеклянными пробками, большие количества — в стеклянных бутылях емкостью 20—60 *л*, помещенных в корзины, или в жестянках из оцинкованной жести, или бочках, если препарат не вызывает коррозии.

Особое внимание следует обращать на условия хранения формалина, жидких мономеров и пергидроля. Формалин самопроизвольно полимеризуется при температуре ниже 5—8 °C. Формалин необходимо хранить в теплых помещениях с температурой не ниже 12—14 °C. Особенно легко полимеризуется так называемый летний формалин с низким содержанием метанола. Если такой формалин хранится в зимние месяцы, то к нему надо прибавить около 5—7% метанола.

Винильные мономеры, такие, как стирол, винилацетат, акрилаты, метакрилаты и другие соединения с ненасыщенными связями, могут храниться длительное время только при добавлении ингибиторов (гидрохинона, *трет*-бутилпирокатехина и др.). Очищенные препараты можно хранить в течение нескольких дней в холодильнике при 0 °C. Ввиду горючести и чувствительности мономеров к действию света большие количества этих препаратов (5—50 *л*) обычно храият в жестянках с плотно завинчивающимися крышками. Большинство мономеров не корродирует металлы. Температура помещений, в которых хранятся ингибированные мономеры, не должна превышать 15 °C.

Пергидроль (30%-ная перекись водорода) стабилизируется небольшими количествами фосфорной кислоты и хранится в парафиновых или стеклянных, покрытых парафином, бутылках. Даже при соблюдении этих предосторожностей и хранении препаратов в холодных помещениях они разлагаются. Поэтому их следует хранить в количествах, соответствующих месячному или самое большое двухмесячному потреблению.

Твердые вещества

Небольшие количества твердых веществ хранят в банках с притертыми стеклянными пробками, большие количества — в стеклянных банках, закрытых стеклянными пробками, полиэти-

леновой или поливинилхлоридной фольгой, в банках и бидонах из оцинкованной или луженой жести и деревянных или стальных бочках.

Кристаллический фенол и его концентрированные растворы вызывают болезненные и трудно заживающие ожоги. При расфасовке, взвешивании и дроблении этого препарата необходимо работать в очках и резиновых рукавицах. Дозировка фенола значительно упрощается добавлением в него 6—8% воды. Воду добавляют постепенно к предварительно расплавленному при 40 °С фенолу. При взвешивании охлажденного раствора фенола учитывают процентное содержание воды.

Мочевина гигроскопична и под влиянием кислых испарений разлагается, поэтому ее хранят в тщательно закрытых сосудах.

Следы влаги как в термореактивных смолах (фенольных, мочевинных и меламиновых), так и в термопластичных (поливинилацетат, полистирол) вредны и затрудняют дальнейшую переработку этих материалов. Поэтому хранение этих материалов во влажных, неотапливаемых помещениях в ящиках или в неплотных мешках недопустимо. Они должны храниться в металлических бидонах или бочках с плотными крышками. Фенольные, мочевинные и меламиновые пресспорошки с течением времени вследствие протекающих в них реакций стареют. Запас их не должен превышать полугодового потребления.

Особое внимание должно уделяться условиям хранения инициаторов радикальной полимеризации (перекисей, персульфатов, азосоединений). Препараты нестойки, некоторые из них разлагаются со взрывом. Ввиду этого необходимо их хранить в упаковке в небольших количествах (не более 0,5 *кг*), на холоду, без доступа воздуха, лучше всего в банках из темного стекла с обычными пробками. Применять притертые пробки не рекомендуется вследствие возможности взрыва при трении.

Все соединения, нестойкие при хранении, необходимо перед употреблением анализировать.

ОБЩЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для синтеза высокомолекулярных соединений в лабораторном масштабе применяют обычное оборудование лаборатории органического синтеза.

Ниже приводится список посуды и приборов для одного человека и общего оборудования для 3—6 человек, работающих в одной лаборатории:

Индивидуальное оборудование (для одного человека)

Стаканы емкостью 100, 400, 800, 1000 *мл*	по 1 шт.
Колбы конические емкостью 100, 250, 500 *мл*	по 2 шт.
Колбы круглодонные емкостью 100, 250, 500 *мл*	по 1 шт.
Колбы перегонные емкостью 100, 250, 500 *мл*	по 1 шт.
Колбы Бунзена емкостью 300 и 500 *мл*	по 1 шт.
Пробирки размером 14×150 *мл*	10 шт.
Стекла часовые диаметром 50, 80, 100 *мм*	по 1 шт.
Цилиндры мерные на 20, 100, 250, 500 *мл*	по 1 шт.
Воронки делительные емкостью 300, 500 *мл*	по 1 шт.
Воронки диаметром 30, 60 и 100 *мм*	по 1 шт.
Бюксы диаметром 35 *мм*	3 шт.
Палочки стеклянные диаметром 7—8 *мм*, длиной 200 *мм*	3 шт.
Чашки фарфоровые диаметром 80 и 200 *мм*	по 1 шт.
Воронки Бюхнера диаметром 100 и 160 *мм*	по 1 шт.
Термометры от —20 до +150 °С	2 шт.
» от 0 до +350 °С	2 шт.
Горелки газовые	2 шт.
Треножник	2 шт.
Сетки асбестовые	2 шт.
Противень из нержавеющей стали размером 100×200 *мм*	2 шт.

Общее оборудование для 3—6 человек

Комплект инструментов	
отвертки (маленькая и средняя)	по 1 шт.
напильник трехгранный (бархатный)	1 шт.
напильник круглый диаметром 6—10 *мм*	1 шт.
молоток	1 шт.
пассатижи	1 шт.
пинцет	1 шт.
комплект сверл для пробок	1 шт.
жом для пробок	1 шт.
ножницы	1 шт.
щипцы для тиглей	1 шт.
нож	1 шт.
Весы технические на 250—500 *г* с разновесами	
Весы аналитические с разновесами	
Штативы лабораторные с комплектом лапок и соединительных муфт	10 шт.
Двигатели с регулировкой оборотов 200—500 *об/мин*	2 шт.
Электроплитки закрытые со шнурами	2 шт.
Сушилка с терморегулятором	1 шт.
Холодильник маленький	1 шт.
Вакуум-насос масляный	1 шт

Оборудование и растворы для титрования

Растворы
- 0,1 н. едкого натра
- 0,5 н. едкого натра
- 0,1 н. соляной кислоты
- 0,5 н. соляной кислоты
- 0,1 н. тиосульфата натрия

Бюретки запасные	2 шт.
Пипетки на 2; 5; 10; 20; 25 и 50 *мл*	
Комплект индикаторов	
универсальный	
фенолфталеин	
метиловый оранжевый	
метиловый красный	
голубой бромфеноловый	
крахмал	
Эксикаторы обычный и вакуумный	1 шт.
Прибор для азеотропного определения воды	1 шт.
Горелка стеклодувная	
Прибор для конденсации	2 шт.
Прибор для суспензионной полимеризации	2 шт.
Прибор для обычной разгонки	2 шт.
Прибор для разгонки под вакуумом	2 шт.
Прибор для фракционной разгонки	1 шт.
Склянки промывные для газа	4 шт.
Прибор Кьельдаля для определения азота с комплектом колб для сжигания	1 шт.
Термос с широким тубусом или сосуд Дьюара	2 шт.
Ультратермостат	
Вискозиметр Хеплера	
Тара	
банки с притертыми пробками емкостью 100, 250, 500, 1000 *мл*	50 шт.
банки с пробками емкостью 100, 250, 500, 1000 *мл*	20 шт.
бутыли с притертыми пробками емкостью 100, 250, 500, 1000 *мл*	50 шт.
бутыли с пробками емкостью 100, 250, 500, 1000 *мл*	20 шт.
жестяные луженые банки емкостью 100, 250, 500 *мл* (запас постепенно пополняется)	50 шт.
Пробки обычные диаметром 8—100 *мм*	100 шт.
Пробки резиновые диаметром 8—100 *мм*	100 шт.
Шланг резиновый для холодильников и газовых горелок	50 *м*
Шнур электрический и мелкое электрическое оборудование	
Укороченные ртутные манометры	2 шт.
Пистолет для окраски	

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

I. СИНТЕЗ СЫРЬЯ

1. Стирол

Метод I. Этилирование бензола и дегидрирование этилбензола

А. Этилирование бензола[1, 2]

$$\underset{78,1}{C_6H_6} + \underset{28,1}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{106,2}{C_6H_5CH_2CH_3}$$

Реактивы

Бензол, ч.	356 *мл*
Хлористый алюминий, безводный	40 *г*
Этилен из баллона	
Соляная кислота, конц. . .	10 *мл*
Сернокислый магний, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая на шлифах	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором (см. рис. 37)	
Холодильник обратный на шлифах	
Плитка электрическая, закрытая	
Воронка делительная . .	емк. 500 *мл*
Прибор для вакуум-разгонки с елочным дефлегматором	дл. 15 *см*
Счетчик газовый лабораторный	
Колонка для осушки газов с хлористым кальцием	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную быстро вращающейся пропеллерной или турбинной (см. прим. 1) мешалкой с ртутным затвором (рис. 37), обратным холодильником, термометром от 0 до 150 °С и газоподводящей трубкой (диаметром не менее 8—10 *мм*), помещают 356 *мл* (312 *г*, 4 *моль*) бензола и 40 *г* (0,3 *моль*) безводного хлористого алюминия (см. прим. 2). Колбу помещают в водяную баню, обогреваемую закрытой электрической плиткой. Смесь нагревают до 80 °С, включают мешалку и в течение 8 *ч* по трубке вводят в колбу около 240 *л* (10 *моль*) этилена (см. прим. 3).

По охлаждении содержимое колбы разделяется на два слоя: нижний представляет собой густую, коричнево-красную массу (см. прим. 4), а верхний — светло-желтую флуоресцирующую жидкость. Верхний слой (около 300 *г*) осторожно декантируют, промывают в делительной воронке водой, подкисленной соляной кислотой, сушат безводным сернокислым магнием и подвергают фракционной разгонке сначала при атмосферном, а потом при пониженном давлении. Прибор для перегонки снабжают елочным дефлегматором длиной около 50 *см* (см. прим. 5).

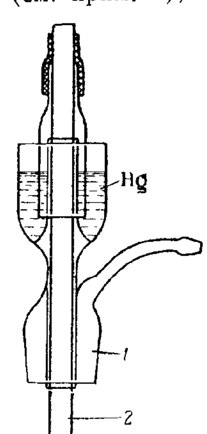


Рис. 37. Ртутный затвор с отводной трубкой для непрореагировавших газов:

1—шлиф; *2*—мешалка.

Фракция, кипящая при температурах 79—91 °С, содержит непрореагировавший бензол (около 60 *г*). Затем отбирают головку, кипящую при 36—38 °С и остаточном давлении 20 *мм рт. ст.* (около 20 *г* смеси бензола и этилбензола); основная фракция кипит в интервале температур 38—45 °С при 20 *мм рт. ст.*

Фракция, кипящая в интервале 60—70 °С при 20 *мм рт. ст.*, является диэтилбензолом (около 20—30 *г* смеси изомера, главным образом мета- и пара-).

Выход этилбензола в расчете на прореагировавший бензол составляет 180 *г*, т. е. около 42% от теоретического выхода.

Примечания: 1. Скорость поглощения этилена в значительной степени зависит от скорости перемешивания[3]. Необходимо иметь мешалку с возможно большим числом оборотов.

2. Перед употреблением следует проверить, не потерял ли хлористый алюминий вследствие его большой гигроскопичности активности при хранении. С этой целью в пробирку наливают 2 *мл* толуола и 1 *мл* хлороформа. Осторожно по стенке (выше жидкости) вводят около 200 *мг* хлористого алюминия. Пробирку наклоняют и смачивают хлористый алюминий толуолом. Темно-красная окраска свидетельствует об активности реактива.

3. Этилен подают из баллона через редуктор. Технический продукт достаточно чист и не требует дополнительной очистки. Между баллоном и колбой помещают газовый счетчик для измерения количества пропускаемого газа и колонку с хлористым кальцием для осушки газа. В случае отсутствия сжиженного этилена его можно получить дегидратацией этилового спирта серной кислотой[5] или окисью алюминия[6].

4. Темно-красный нижний слой не теряет своих каталитических свойств и может быть применен повторно для реакции.

5. Для уменьшения потерь при разгонке рекомендуется охлаждать приемники смесью сухого льда и хлороформа или присоединять между прибором для разгонки и насосом колонки с активированным углем. Бензол и этилбензол можно регенерировать, пропуская через активированный уголь горячий водяной пар.

Б. Дегидрирование этилбензола[7, 8]

$$\underset{106{,}2}{C_6H_5CH_2CH_3} \xrightarrow[-H_2]{} \underset{104{,}2}{C_6H_5CH{=}CH_2}$$

Реактивы

Этилбензол	120 *г*
Сернокислый магний	20 *г*
Гидрохинон 10 *г*, или сера 5 *г*, или 2,4-дихлор-6-нитрофенол 2 *г*	
Окись цинка, ч. д. а.	82 *г*
Сернокислый алюминий, ч. д. а.	66,6 *г*
Окись кальция, ч. д. а.	5 *г*
Окись магния, ч. д. а.	5 *г*
Хромовокислый калий, ч. д. а.	3 *г*
Сернокислый калий, ч. д. а.	3 *г*
Аммиак, ч., не содержащий углекислых солей, 20%-ный	50 *г*

Аппаратура

Печь трубчатая (см. рис. 38)
Прибор для разгонки под вакуумом, 15—20 теоретических тарелок, емкость колбы 500 *мл*
pH-метр со стеклянным электродом
Воронка Бюхнера
Алюминиевый поднос
Пульверизатор

Реакцию проводят в приборе, показанном на рис. 38. Трубчатая печь изготовлена из латунного блока (см. прим. 1) диаметром 120 *мм* и длиной 600 *мм*. На блок навернута обогревающая спираль (2,5×0,3 *мм*, длина 11 *м*), изолированная

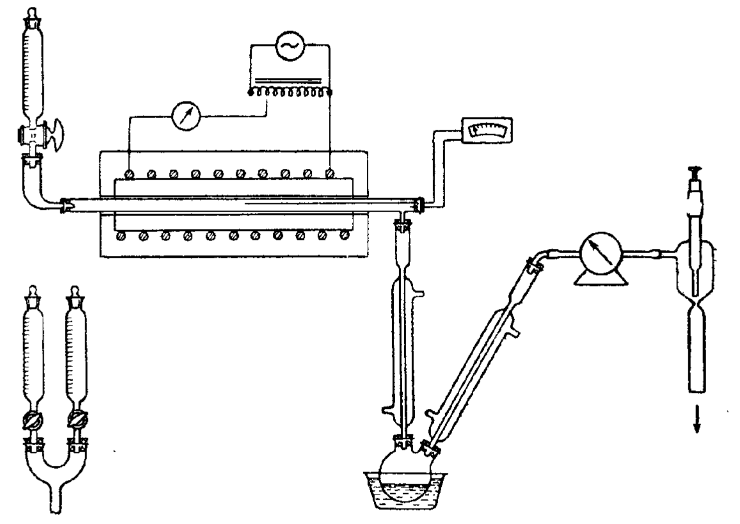


Рис. 38. Схема установки для получения стирола дегидрированием этилбензола.

керамическими кольцами (стеатит). Для термической изоляции применяется слой асбеста и стеклянной ваты. Кожух выполнен из листового алюминия толщиной 1 *мм*. В блоке просверлено отверстие диаметром 30 *мм*, в которое помещена труба диаметром 25 *мм* из тугоплавкого стекла или фарфора. Труба с одной стороны соединена с алонжем или двурогим форштосом и двумя делительными воронками, с другой стороны — с холодильником. Между блоком и трубой помещена термопара (железо-константан), соединенная с милливольтметром (со шкалой 50 *мв*). Катализатор (см. прим. 2) в количестве около 150 *мл* насыпают в трубу слоем длиной около 50 *см*. Холодильник последовательно соединяют с лабораторным газовым счетчиком, измеряющим количество неконденсирующихся газов, и водоструйным насосом (для облегчения прохождения паров через слой катализатора). Печь включается в сеть переменного тока через автотрансформатор мощностью 2,5 *квт*; сила тока, проходящего через нагревательную спираль замеряется амперметром.

После проверки герметичности аппаратуры печь нагревают до температуры около 600 °С и начинают прикапывать этилбензол и воду из делительных воронок. Этилбензол прикапывают со скоростью около 1 *мл/мин* на 100 *мл* катализатора, воду — со скоростью 3 *мл/мин* на 100 *мл* катализатора. Регулированием струи воды в водоструйном насосе обеспечивают непрерывное прохождение паров и газов через аппаратуру. О правильном течении реакции можно судить по показаниям газового счетчика (см. прим. 3). После введения всего количества этилбензола и воды содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, переносят в делительную воронку и отделяют верхний слой. После сушки сырого масла (безводным сернокислым магнием) его перегоняют на ректификационной колонке (см. прим. 4) при остаточном давлении ниже 20 *мм рт. ст.*

К жидкости в перегонной колбе необходимо добавить ингибитор (10 *г* гидрохинона, или 5 *г* серы, или 2 *г* 2,4-дихлор-6-нитрофенола), в противном случае реактив будет самопроизвольно полимеризоваться (см. прим. 5). Температура воздушной или водяной бани, в которой находится колба, не должна превышать 85 °С.

Примечания: 1. Трубчатые печи, в которых спираль навертывается на стальную или керамическую трубу с тонкими стенками, не подходят для этой цели, так как вследствие малой теплоемкости невозможно поддерживать постоянную температуру катализатора.

2. Катализатор имеет следующий состав (в %):

Окись цинка	82	Окись магния	5
Окись алюминия	8	Сернокислый калий	3
Окись кальция	5	Хромовокислый калий	3

Для приготовления катализатора[10, 11] в стакан емкостью 600 *мл*, снабженный механической мешалкой и электродами — стеклянным и каломелевым, вливают небольшое количество дистиллированной воды и нагревают до 70 °С. Из двух делительных воронок прикапывают раствор сернокислого алюминия (66,6 *г*, 0,1 *моль* в 250 *мл* воды) и 20%-ный раствор аммиака, не содержащий углекислых солей (50 *мл*, 0,6 *моль*), все время поддерживая температуру в стакане, равной 70 °С. Оба раствора приливают в таком соотношении, чтобы pH среды сохранялся равным 8. Выпавшую гидроокись алюминия оставляют на 2 *ч* и затем отсасывают на воронке Бюхнера с бумажным фильтром, промывают 0,1%-ным раствором аммиака, а затем дистиллированной водой до исчезновения сульфат-ионов. В пробе студенистого осадка определяют содержание окиси алюминия высушиванием при 105 °С и последующим прокаливанием. Гель в количестве, соответствующем 8 *г* (0,078 *моль*) окиси алюминия, замешивают до тестообразного состояния на алюминиевом подносе с 82 *г* (1 *моль*) окиси цинка и 5 *г* (0,124 *моль*) окиси магния, постепенно добавляя взвесь 5 *г* (0,09 *моль*) окиси кальция в 15 *мл* воды. Во время замешивания массу обрызгивают из небольшого пульверизатора раствором 3 *г* (0,015 *моль*) хромовокислого калия в 15 *мл* воды и 3 *г* (0,017 *моль*) сернокислого калия в 15 *мл* воды. Из пасты готовят бруски диаметром 3—5 *мм* и длиной 8—10 *мм*, сушат их 12 *ч* при 105 °С, затем прокаливают 6 *ч* в муфельной печи при 480 °С.

Все сырье, применяемое для приготовления катализатора, должно быть проверено на содержание хлористых солей, вызывающих дезактивацию катализатора. После высушивания и прокаливания поверхность гранул должна иметь светло-желтую окраску и быть почти однородной, без коричнево-красных включений хромовокислых солей (при рассмотрении через увеличительное стекло).

3. При конверсии порядка 40% из 1 *моль* этилбензола, введенного в аппарат, получают теоретически 0,4 *моль* водорода, т. е. 9,6 *л*, при 25 °С и атмосферном давлении. В действительности, количество газов немного больше в результате побочных реакций, главным образом термического разложения этилбензола.

4. Определение количества теоретических тарелок проводят с помощью смеси дихлорэтана и бензола[9].

5. Сырое масло, кроме стирола, содержит непрореагировавший этилбензол и небольшие количества бензола, толуола и бензальдегида. Небольшая разность температур кипения стирола (145 °С) и этилбензола (136 °С) требует применения эффективных колонн. Однако способность стирола к полимеризации делает невозможным медленное проведение разгонки (с большим флегмовым числом) или разгонки на очень высоких ректификационных колоннах.

Литература

1. Berry T. M., Reid E. E., J. Am. Chem. Soc., **49**, 3142 (1927).
2. Marks E. M., Almand I. M., Reid E. E., J. Org. Chem., **9**, 13 (1944).
3. Huber F. C., Reid E. E., Ind. Eng. Chem., **18**, 535 (1936).
4. Cheronis N. D., Entrikin J. B., Semimicro Qualitative Organic Analysis, Constable Ltd., London, 1947, p. 87.
5. Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», 1964.
6. Там же.
7. Волжинский И. А., Львов В. В., Рейхсфельд В. О., Руководство к практическим занятиям в лаборатории синтетических каучуков, Госхимиздат, 1955, стр. 148.

8. Копылев Б. А., Трабер Д. Г., Сычев М. М., Григор В. А., Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии, Госхимиздат, 1953, стр. 176.
9. Розенгарт М. И., Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, 1951, стр. 108.
10. Raporty Aljanckie CIOS, XXVII-85 (1945).
11. Treszczanowicz E., Bobin S., Otrzymywanie styrenu. Sprawozdanie z prac Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, 1949 (отчет).

Метод II. Хлорирование этилбензола и дегидрохлорирование хлорэтилбензола

А. Хлорирование этилбензола[1, 4]

$$\underset{106,2}{C_6H_5CH_2CH_3} + SO_2Cl_2 \longrightarrow \underset{140,6}{C_6H_5CHClCH_3} + HCl + SO_2$$

Реактивы

Этилбензол	212 *г*
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты	2 *г*
Хлористый сульфурил	297 *г*
Хлористый натрий, насыщенный раствор	400 *мл*
Углекислый натрий, 10%-ный раствор в насыщенном растворе хлористого натрия	
Сернокислый магний, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный на шлифах	
Воронка капельная на шлифах	
Баня водяная	
Баня масляная	
Скрубер для улавливания кислых паров	
Прибор для разгонки с ректификационной колонкой	дл. 50—60 *см*

В круглодонную трехгорлую колбу на шлифах, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром (до 150 °С), помещают 212 *г* (2 *моль*) этилбензола. В капельную воронку наливают 180 *мл* (297 *г*, 2,2 *моль*) свежеперегнанного хлористого сульфурила.

Инициатор радикальной полимеризации — динитрил азо-бис-изомасляной кислоты в количестве 2 *г* (0,12 *моль*) разделяют на две равные части; одну часть прибавляют к этилбензолу, находящемуся в колбе, а другую часть — к хлористому сульфурилу в делительной воронке (см. прим. 1). Содержимое колбы нагревают на водяной бане до 95—97 °С и прикапывают небольшими порциями (в течение 30 *мин*) хлористый сульфурил, все время поддерживая температуру ниже 100 °С. После введения всего количества хлористого сульфурила водяную баню заменяют масляной или глицериновой и содержимое колбы нагревают до 120 °С, поддерживая эту температуру до тех пор, пока не прекратится выделение газа (около 2 *ч*). После охлаждения содержимое колбы переносят в делительную воронку и дважды промывают 100 *мл* насыщенного раствора хлористого натрия, дважды 100 *мл* 10%-ного раствора углекислого натрия в насыщенном растворе хлористого натрия и еще раз насыщенным раствором хлористого натрия (см. прим. 2, 3).

Затем реактив сушат безводным сернокислым магнием и перегоняют при пониженном давлении на приборе для разгонки с ректификационной колонкой длиной 50—60 *см* (см. прим. 4). Отдельно собирают фракцию 90—108 °С при 40 *мм рт. ст.* (непрореагировавший этилбензол в количестве около 50 *г*) и фракцию 78—85 °С при 15—18 *мм рт. ст.* (хлорэтилбензол около 160 *г*). В колбе остается смолообразный продукт побочных реакций в количестве около 15 *г*.

Выход хлорэтилбензола в расчете на прореагировавший этилбензол составляет 75% от теоретического.

Б. Дегидрохлорирование хлорэтилбензола

$$\underset{140,6}{C_6H_5CHClCH_3} \xrightarrow[-HCl]{} \underset{104,1}{C_6H_5CH{=}CH_2}$$

Реактивы

Хинолин	140 *г*
Хлорэтилбензол	140 *г*
Гидрохинон	1 *г*
Соляная кислота, 10%-ная	250 *мл*
Сернокислый магний, безводный	

Аппаратура

Колбы круглодонные, 2 шт.	по 250 *мл*
Холодильник обратный	диам. 20 *мм*
Воронка делительная	
Прибор для разгонки при пониженном давлении с дефлегматором	дл. 20 *см*

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную эффективным обратным холодильником с внутренним диаметром не менее 20 *мм* и длиной около 1,2 *м*, помещают 140 *г* (1 *моль*) свежеперегнанного хинолина, в котором растворен 1 *г* (0,01 *моль*) гидрохинона. Содержимое колбы нагревают на асбестовой сетке до 190 °С.

Во вторую круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 140 *г* (1 *моль*) хлорэтилбензола и нагревают до 150 °С. Подогретый хлорэтилбензол вливают затем через обратный холодильник в колбу с хинолином. Начинается бурная реакция и пары стирола конденсируются в холодильнике. Колбу нагревают 15 *мин* так, чтобы температура в течение этого времени не уменьшалась ниже 150 °С, а затем при температуре кипения смеси в течение около 30 *мин*.

Содержимое колбы после охлаждения переносят в делительную воронку и встряхивают с 250 *мл* 10%-ной соляной кислоты. Верхний слой, содержащий стирол и непрореагировавший хлорэтилбензол, отделяют, сушат безводным сернокислым магнием и перегоняют при пониженном давлении (см. прим. 5).

Первая фракция с темп. кип. 40—50 °С при 20 *мм рт. ст.* содержит стирол (около 67 *г*), вторая с темп. кип. 50—80 °С при 20 *мм рт. ст.* — непрореагировавший хлорэтилбензол (около 15 *г*). В колбе остается небольшое количество смолообразного продукта.

Выход стирола с учетом регенерированного хлорэтилбензола составляет 72% (см. прим. 2).

Примечания: 1 Вместо динитрила азо-бис-изомасляной кислоты можно взять эквивалентное количество перекиси бензоила; при этом выход получается несколько ниже.

2. Хлорэтилбензол можно получить также при непосредственном хлорировании этилбензола газообразным хлором[3]. Применение хлористого сульфурила облегчает дозировку, уменьшает количество побочных продуктов.

3. В описанных выше условиях хлорирование протекает главным образом у α-углеродного атома боковой цепи.

4. Вследствие большого различия в температурах кипения стирола и хлорэтилбензола разгонку можно проводить с применением короткого дефлегматора длиной около 20 *мл*.

5. Такие же выходы получают при применении пиридина вместо хинолина. По этой методике при 130—140 °С смешивают расчетные количества пиридина и хлорэтилбензола и полученную четвертичную соль разлагают путем нагревания при 275—300 °С и пониженном давлении. В отгоне получают стирол, загрязненный пиридином. Пиридин вымывают 10%-ной соляной кислотой и стирол разгоняют.

Другие методы получения

Стирол можно также получать декарбоксилированием коричной кислоты[5] или дегидратацией карбинолов[6].

Литература

1. Franta J., Chlorowanie liniowego polistyrenu, Praca dyplomowa wykonana w Katedrze Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, 1953.
2. Dorough G. L., пат. США 1892386.
3. Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», 1964.
4. Brown H. C., Ind. Eng. Chem., 36, 785 (1944).
5. Gilman H., Organic Syntheses Coll., v. I, J. Wiley, New York, 1932 p. 430.
6. Quattlebaum T. et. al., J. Am. Chem. Soc., 69, 593 (1947).

2. Винилтолуол

$$2C_6H_5CH_3 + CH\equiv CH \longrightarrow$$

2·92,2 26,0

→ (I): 90% *о-*, *п'-* + 10% *п-*, *п'-* ; $C_{16}H_{18}$ 210,3

$$C_{16}H_{18} \longrightarrow C_6H_5CH_3 + CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}CH_3 \quad (II)$$

210,3 92,1 32% 3% 65% ; 118,2

Реактивы

Толуол, ч.	600 *г* (700 *мл*)
Серная кислота, техн. конц.	130 *г*
Хлористый кальций, безводный зернистый	100 *г*
Едкое кали, чешуйки или гранулы	100 *г*
Сернокислая ртуть, х. ч.	7 *г*
Гидрохинон, х. ч.	0,5 *г*
Хлорноватистокислый натрий, 10%-ный раствор	1000 *мл*
Хлористый натрий, насыщенный раствор	250 *мл*
Углекислый натрий, 10%-ный раствор	250 *мл*
Катализатор зернистый, по описанию	250 *мл*
Двухромовокислый натрий, раствор (по описанию)	100 *мл*
Едкое кали, 10%-ный раствор	100 *мл*
Хлорная вода, насыщ.	100 *мл*

Аппаратура

- Аппарат для получения ацетилена или баллон с ацетиленом
- Аппаратура для очистки ацетилена, по описанию
- Аппаратура для получения дитолилэтана, по прописи
- Воронка делительная емк. 1—1,5 *л*
- Прибор для разгонки (3 приемника, колбы для разгонки емк. 1 и 0,5 *л*)
- Печь электрическая контактная (см. рис. 37)

Установка для синтеза 1,1-дитолилэтана (реакция I) состоит из двух частей: аппарата для получения ацетилена с приспособлениями для его очистки и из реактора, в котором протекает синтез. Для получения ацетилена можно воспользоваться специальным аппаратом (см. рис. 38) или баллоном (в последнем случае получается равномерная, регулируемая струя газа). Приспособление для очистки состоит из колонки, наполненной кольцами Рашига (фарфоровыми) или кусочками кокса (диаметром примерно 5 *мм*). Колонка длиной не менее 50 *см* и диаметром 30—50 *мм* обильно орошается 10%-ным раствором хлорноватистокислого натрия. Газ после колонки проходит затем через склянки (или абсорбционные колонки), наполненные (или орошаемые) растворами: 1) 5%-ным раствором серной кислоты, 2) раствором двухромовокислого натрия (4,5 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 120 *мл* воды и 11,2 *г* концентрированной серной кислоты), 3) раствором хлорной воды, 4) раствором едкого натра, 5) зернистым безводным хлористым кальцием и 6) гранулированным едким кали.

Очищенный и высушенный таким образом ацетилен хранится в метеорологическом баллоне диаметром (после наполнения) около 50 *см*. Этот баллон одновременно является и сборником, выравнивающим давление и неравномерную работу аппарата для получения ацетилена из карбида кальция. Количество газа, выходящего из сборника, измеряется при помощи реометра или ротаметра, градуированного в литрах в минуту. Газ проходит через пустую предохранительную склянку и регулировочный вентиль в реактор. Реактор представляет собой четырехгорлую круглодонную стеклянную колбу емкостью 1500 *мл*. В одном горле помещена лопастная мешалка с гидравлическим затвором (80—90 *об/мин*) так, чтобы ее можно было передвигать вниз и вверх и устанавливать лопасти на различной высоте по отношению к поверхности жидкости. В другом горле находится термометр 0—50 °С, погруженный в жидкость, заполняющую реактор. В третье и четвертое горло помещены трубки, подводящие и отводящие ацетилен и газы. Отводящая трубка закрывается краном. Конец подводящей трубки помещается на расстоянии нескольких миллиметров от поверхности жидкости.

Реакционная колба помещается в большую баню со льдом. Установка должна быть собрана так, чтобы реактор можно было отъединять и взвешивать до и после реакции. Остальная часть аппаратуры для получения 1,1-дитолилэтана состоит из делительной воронки (емкостью 1 или 1,5 *л*) и обычной аппаратуры для разгонки при пониженном давлении со съемными приемниками.

Аппаратура для термического разложения 1,1-дитолилэтана (реакция 2) состоит из каталитической печи с электрическим обогревом и регулятора температуры, позволяющего поддерживать температуру на одинаковом уровне в течение всего процесса. Каталитическая печь представляет собой латунный блок массой около 75 *кг*, обогреваемый электрически (сопротивлением). В середине блока находится отверстие диаметром 20—25 *мм* и длиной 500—700 *мм*, в которое помещается фарфоровая труба, заполненная катализатором. Смесь воды и 1,1-дитолилэтана прикапывают в испаритель, нагретый до 460—480 °С с помощью отдельного контура, регулируемого вручную по показанию термопары.

Конструкция дозатора для воды и 1,1-дитолилэтана может быть произвольной, однако такой, чтобы можно было регулировать количества прикапываемой жидкости независимо от колебаний давления внутри печи и испарителе, причем постоянство подачи должно поддерживаться с точностью ±5%. Контактная печь соединяется с шариковым холодильником и приемником продукта. Несжижающиеся газы отводятся, однако при правильном течении реакции они практически отсутствуют.

Для дальнейшей переработки продуктов термического разложения необходима аппаратура для разгонки при пониженном давлении с ректификационной колонной эффективностью по крайней мере 10 теоретических тарелок, со сменными приемниками.

В описанный выше реактор загружают в указанном порядке 130 *г* (70 *мл*, 1,31 *моль*) концентрированной серной кислоты и при перемешивании растворяют в ней 7 *г* (0,024 *моль*) измельченной в порошок (см. прим. 1) сернокислой ртути. После этого добавляют 600 *г* (700 *мл*, 6,6 *моль*) чистого толуола. Реактор с сырьем взвешивают с точностью до 0,5 *г* и после охлаждения до 10 °С и включения мешалки (см. прим. 2) вводят очищенный ацетилен, который очень бурно (см. прим. 3) поглощается; при этом выделяется большое количество тепла. Скорость подачи ацетилена необходимо регулировать так, чтобы при охлаждении температура поддерживалась на уровне 10—15 °С. По истечении некоторого времени скорость поглощения газа уменьшается, что можно заметить по увеличению давления в реакторе (см. прим. 4). Это объясняется накоплением воздуха, попадающего в реактор вместе с ацетиленом (воздух присутствует в ацетилене в качестве примеси). Накопившийся воздух необходимо удалить (см. прим. 5). В течение 3 *ч* поглощается таким образом 52—60 *г* (2—2,3 *моль*) ацетилена. Смесь, окрашенная сначала в желтый цвет, постепенно становится красно-бурой, потом бурой и в конце почти черной (см. прим. 6).

Сырой продукт реакции дважды промывают в делительной воронке 500 *мл* воды и один раз 250 *мл* 10%-ного раствора углекислого натрия. При этом образуется эмульсия, которую разрушают 150—200 *мл* этилового эфира (см. прим. 7). Последний раз продукт промывают 250 *мл* насыщенного раствора хлористого натрия.

Промытую смесь углеводородов без предварительной сушки подвергают разгонке. При нормальном давлении отгоняют сначала эфир, взятый для разрушения эмульсии во время промывки сырого продукта (темп. кип. 35—60 °С), потом непрореагировавший толуол (темп. кип. 110—130 °С) в количестве 286 *г* (333 *мл*, 3,11 *моль*).

Продукт реакции, смесь изомеров 1,1-дитолилэтана, отгоняется при температуре 154—160 °С в количестве 280—320 *г*. В колбе остается около 100 *г* смолообразных веществ, которые выбрасываются.

После повторной разгонки при пониженном давлении при 144—145 °С получают 260—300 *г* чистого 1,1-дитолилэтана, что соответствует 62% от теоретического выхода в пересчете на израсходованный ацетилен или 70—81% от теоретического выхода в пересчете на действительно израсходованный толуол (см. прим. 8).

Для получения винилтолуола в описанной выше контактной печи разлагают смесь паров 1,1-дитолилэтана и воды при мольном соотношении 1 : 75 (весовое соотношение 1 : 6,4 и объемное соотношение жидкостей 1 : 6,3) при 520—530 °С на катализаторе, состоящем из смеси 50% окиси алюминия и 50% каолина (см. прим. 9) при весовой скорости, соответствующей времени контакта около 3 *сек* (см. прим. 10).

В этих условиях из 100 *г* взятого 1,1-дитолилэтана получают 94 *г* сжиженного сырого продукта пиролиза. Последний после добавления 0,5 *г* гидрохинона (ингибитор) подвергают фракционной перегонке при пониженном давлении. Фракция, кипящая при <48 °С и давлении 10 *мм рт. ст.* (около 19 *г*), содержит толуол и метилэтилбензол; фракция, кипящая в интервале 48—55 °С при 10 *мм рт. ст.* (17 *г*), содержит винилтолуол; фракция с темп. кип. 140—160 °С при 10 *мм рт. ст.* (55 *г*) является 1,1-дитолилэтаном.

Потери при разгонке и остаток в колбе составляют 3 *г*.

Выход в пересчете на израсходованный 1,1-дитолилэтан составляет 67—70% от теоретического выхода. Количество непрореагировавшего толуола составляет 95%, и это доказывает, что независимо от добавления ингибитора большое количество получающегося винилтолуола полимеризуется во время разгонки.

Примечания: 1. Сернокислая ртуть не растворяется полностью в серной кислоте и часть ее находится в виде взвеси. Поэтому очень важно и хорошее измельчение, и сохранение порядка добавления составляющих.

2. Вначале мешалку помещают на такой высоте, чтобы ее лопасти были погружены наполовину в серную кислоту и наполовину в толуол. После того как слой толуола примет желтую окраску, мешалку следует поднять так, чтобы лопасти были погружены полностью в толуольный слой.

3. Важно, чтобы ацетилен был как можно чище. Поэтому первые порции газа после пуска аппарата для получения ацетилена необходимо выбросить в воздух. По мере поглощения ацетилена содержание воздуха в газе, находящемся под жидкостью, увеличивается, что вызывает уменьшение поглощения и образование больших количеств смолообразных продуктов.

4. Увеличение давления в реакторе можно проследить по поднятию уровня в гидравлическом затворе.

5. Присутствие воздуха уменьшает выход 1,1-дитолилэтана и вызывает образование больших количеств смолообразных веществ, растворяющихся в толуоле и серной кислоте.

6. Темная окраска углеводородного слоя является следствием растворения смол. Слой серной кислоты тоже темнеет.

7. При добавлении воды и моющих реактивов получают эмульсии, которые очень трудно оседают (до трех дней). Добавление указанных количеств эфира вызывает значительно более быстрое просветление и разделение эмульсии (до 3 *ч*). Образование эмульсии вызвано, вероятно, присутствием толуолсульфокислоты, которая образуется в качестве побочного продукта из толуола и концентрированной серной кислоты.

8. Регенерированный толуол можно использовать для повторной реакции получения 1,1-дитолилэтана.

9. Чистый белый каолин замешивают с порошкообразной прокаленной окисью алюминия, которую получают из солей алюминия, осажденных с помощью аммиака (в весовом соотношении 1 : 1) в виде пасты соответствующей консистенции. Пасту выдавливают затем через мясорубку или пресс в виде «вермишели» диаметром 2—3 *мм*. После высушивания при 110 °С ее крошат на мелкие кусочки длиной 3—5 *мм* и отсеивают пыль.

10. Время контактирования τ вычисляют по формуле

$$\tau = \frac{2d^2h}{(\text{ДТЭ} + 11{,}65\text{H}_2\text{O})T}$$

где d—диаметр контактной трубы, *см*;
h—длина слоя контакта, *см*;
ДТЭ—количество 1,1-дитолилэтана, введенного в печь, *г/сек*;
H_2O—количество воды, введенной в печь, *г/сек*;
T—температура, °К.

Расчет времени контактирования относится к пустой контактной трубе. В действительности это время значительно меньше.

Другие методы получения

1,1-Дитолилэтан может быть получен по методу, описанному Рейчергом[1] и модифицированному составителем данной главы[2]. При применении более активного катализатора, состоящего из $H_3PO_4 \cdot BF_3 + HgO$, получают несколько лучшие выходы[3]. Дей-

ствие ацетальдегида на толуол в присутствии серной кислоты дает относительно большие выходы 1,1-дитолилэтана[4]. Восстановлением дитолилэтана натрием в растворе этанола по Аншутцу[6] получают несимметричный дитолилэтан. Каталитический пиролиз 1,1-дитолилэтана в винилтолуол и толуол описан в работе Диксона[6] и Вайсера[7], а также в патентной литературе[8].

Литература

1. Reichert J. S., Nieuwland J. A., J. Am. Chem. Soc., **45**, 3090 (1923); Organic Synthesis Coll. v. I, 1949, p. 224.
2. Rabek T. I., Filip St., неопубликованная работа.
3. Вайсер В. Л., ДАН СССР, **87**, (4) 1952.
4. Fischer F., Ber., **7**, 1193 (1874).
5. Anschutz K., Hilbert O., Ber., **57**, 1699 (1924); **18**, 665 (1885).
6. Dixon J. K., Saunders K. W., Ind. Eng. Chem., **46**, 652 (1954).
7. Вайсер В. и др., ДАН СССР, **106**, 271 (1956).
8. Пат. США 2734928.

3. *п-трет*-Бутилфенол

$$C_6H_5OH + (CH_3)_3COH \xrightarrow{AlCl_3} p\text{-}(CH_3)_3C\text{-}C_6H_4OH + H_2O$$

94,1   74,1   150,2

Реактивы

трет-Бутиловый спирт	74,1 *г*
Фенол	118 *г*
Петролейный эфир	125 *мл*
Хлористый алюминий, безводный	67 *г*
Этиловый эфир	300 *мл*
Соляная кислота	130 *мл*
Сернокислый натрий, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Стакан химический	емк. 1 *л*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Колба для разгонки	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
Холодильник воздушный	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную механической мешалкой, с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром (от 0 до 100 °С), помещенную в водяную баню, загружают 74,1 *г* (1 *моль*) *трет*-бутилового спирта (см. прим. 1), 118 *г* (1,25 *моль*) фенола и 125 *мл* петролейного эфира (темп. кип. 30—65 °С). После включения мешалки в колбу постепенно добавляют небольшими порциями

67 *г* (0,5 *моль*) порошкообразного безводного хлористого алюминия (см. прим. 2), поддерживая температуру 20 °С. После введения всего количества катализатора (в течение 1—2 *ч*) содержимое колбы перемешивают еще в течение 1 *ч* и затем выливают в химический стакан, в котором находится 150 *г* льда и 130 *мл* (150 *г*) концентрированной соляной кислоты. Смесь промывают трехкратно 100 *мл* этилового эфира в делительной воронке емкостью 1 *л*. Эфирный слой сушат безводным сернокислым натрием, фильтруют через фильтровальную бумагу в колбу для разгонки емкостью 500 *мл* и отгоняют эфир на водяной бане (см. прим. 3). Остаток разгоняют с применением широкого воздушного холодильника. Головной погон отбрасывают; собирают фракцию, кипящую при 200—250 °С (см. прим. 4). При повторной разгонке получают фракцию, кипящую при 230—245 °С. Перекристаллизация из петролейного эфира дает возможность получить препарат с темп. пл. 99—100 °С.

Выход 125—130 *г* (85% от теоретического выхода в расчете на бутанол). Препарат с темп. пл. 101—102 °С может быть применен для конденсации.

Примечания: 1. В описанных условиях реакция легко протекает также с другими алифатическими спиртами, у которых больше четырех атомов углерода в цепи, например с *н*-бутиловым спиртом, *трет*-амиловым спиртом, циклогексанолом и т. д.

2. Хлористый алюминий удобнее всего вводить из стеклянной банки, закрытой резиновой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка длиной 40 *мм*, диаметром 10 *мм*. После введения порции катализатора трубку закрывают маленькой пробкой. Количество введенного катализатора определяют взвешиванием банки на технических весах. Следы влаги вызывают дезактивацию хлористого алюминия.

3. Водяную баню нагревают на закрытой электрической плитке.

4. В начальный момент разгонки продукт застывает в холодильнике. Осторожным нагреванием на светящемся пламени горелки можно расплавить кристаллы.

Другие методы получения

Описанный выше метод опубликован в 1881 г. Либманом[1], этот же метод предлагает Далелио[2]. Вместо хлористого алюминия в качестве катализаторов можно применить серную кислоту и безводный хлористый цинк. Алкилфенолы получают также реакцией соответствующих олефинов[4] и хлоралканов[5] с фенолами в присутствии хлористого алюминия и других катализаторов Фриделя—Крафтса.

Обширный обзор литературы по этой теме приведен у Шайбера[6] и в монографии Адамса[7].

Физические свойства торговых алкилфенолов, применяемых для синтеза, приводит Симпсон[8].

Литература

1. Liebmann A., Ber., 14, 1842 (1881).
2. D'Alelio G. F., A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley Inc., New York, p. 24.
3. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953, стр. 123.
4. Niederl I. B., Natelson S., Beekman E., J. Am. Chem. Soc., 55, 2571 (1933).
5. Natelson S., J. Am. Chem. Soc., 56, 1583 (1934).
6. Шайбер И., Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, 1949, стр. 364.
7. Adams R., Organic Reactions, v. 3, p. 3.
8. Simpson J., Paint Technology, 9, 270 (1944), ref. Fleck H. R., Plastics Manual, Temple Press, London, 1947, p. 78.

4. 2,2-Бис-(*п*-оксифенил)-пропан

$$2HO-C_6H_4 + (CH_3)_2C{=}O \xrightarrow{H_2SO_4} HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$$

2·94,1 58,1 228,2

Реактивы		Аппаратура	
Фенол	188 *г*	Стакан химический	емк. 1 *л*
Ацетон	66 *г*	Мешалка механическая	
Серная кислота, 70%-ная	640 *г*	Воронка капельная	
Тиогликолевая кислота	2 *г*	Термометр	
Толуол	6 *г*	Баня водяная	
Аммиак, 25%-ный раствор		Фильтр Шотта	

В высокий толстостенный стакан емкостью 1 *л* отвешивают 188 *г* (2 *моль*) фенола (см. прим. 1). Стакан помещают в водяную баню с температурой 40 °С и закрывают пробкой, на которой укреплены механическая мешалка, капельная воронка и термометр. После приведения в действие мешалки прикапывают 640 *г* 70%-ной серной кислоты, в которую заранее добавлено 2 *г* тиогликолевой кислоты (катализатор), и устанавливают в стакане температуру 38 °С. Затем из капельной воронки вводят 66 *г* (1,14 *моль*) ацетона, охлаждая стакан так, чтобы температура поддерживалась на уровне 38—40 °С. По истечении 30 *мин* с момента введения ацетона в реакционную смесь добавляют 6 *г* толуола (см. прим. 2). Конденсация протекает в течение 6 *ч* (считая с момента приливания ацетона) при интенсивном перемешивании, при температуре 38—40 °С. В процессе конденсации реакционная смесь постепенно загустевает, и в конце реакции образуется густая масса.

Реакционную смесь переносят на воронку Шотта и отсасывают кислоту. Отжатый осадок разводят в 2 *л* холодной воды, после чего отсасывают на воронке Шотта и промывают 3 *л* холодной воды. Собранный из воронки осадок повторно разводят в 2 *л* холодной воды и оставляют до следующего дня (см. прим. 3). Затем отсасывают на воронке воду, осадок переносят в 2 *л* воды, содержащей 8 *мл* концентрированного раствора (25%-ного) аммиака и оставляют на 3—4 *ч*. Осадок отсасывают, промывают 5 *л* холодной воды до получения нейтральной реакции, помещают на фильтровальную бумагу, сушат сначала на воздухе, а потом в сушилке при 70 °С. После тщательного высушивания получают 180 *г* 2,2-бис-(*п*-оксифенил)-пропана, что составляет 80% выхода от теоретического. Полученный продукт имеет светло-кремовую окраску и плавится при 150—152 °С. Содержание фенола в продукте, полученном по этой рецептуре, не превышает 1% (см. прим. 4).

Примечания: 1. Приготовление препарата в лабораторной стеклянной посуде затруднено вследствие большой вязкости реакционной массы, особенно в конце процесса конденсации.

В качестве реакционного сосуда удобнее всего использовать в этих условиях толстостенный стакан, в который можно поместить широкую U-образную стеклянную мешалку.

2. Добавление толуола способствует выпадению продукта в удобной для отсасывания и промывания кристаллической форме.

3. Длительное вымачивание осадка в воде и промывание большим количеством воды при отсасывании позволяет отмыть непрореагировавший фенол до его содержания ниже 1%.

4. Свободный фенол в продукте определяют известным методом Копешаара: из пробы 2,2-бис-(*п*-оксифенил)-пропана отгоняют фенол с водяным паром. В дистилляте фенол определяют бромометрическим методом.

Другие методы получения

2,2-Бис-(*п*-оксифенил)-пропан получают конденсацией фенола с ацетоном в серной или соляной кислоте. Традиционные методы производства основаны на ряде патентов[1–4,6,7]. По описаниям[8], приведенным в отчетах предприятий «Хемише Верке Альберт», конденсацию фенола с ацетоном проводили в среде 72,5%-ной серной кислоты в течение 40 *ч* при 40 °С. На предприятиях «ИГ Людвигсгафен» применяли хлористый водород. Через смесь фенола, ацетона и 30%-ной соляной кислоты при 6—8 °С в течение 12 *ч* пропускали газообразный хлористый водород. Затем реакционную смесь нагревали в течение 12 *ч* при 40 °С и 8—10 *ч* при 60 °С. Метод, основанный на использовании серной кислоты, после второй мировой войны был усовершенствован путем применения тиогликолевой кислоты в качестве катализатора. Это позволило значительно сократить время реакции — с 40 до 6 *ч*.

Литература

1. Герм. пат. 474778.
2. Герм. пат. 467640.
3. Герм. пат. 478273.
4. Герм. пат. 5Н210.
5. Пат. США 2359242.
6. Пат. США 2182308.
7. BIOS Misc. Rep., № 1, p. 19.
8. BIOS Final Rep., № 1065, p. 6.

5. 2,4-Дихлор-6-нитрофенол

$$C_6H_5OH + 2Cl_2 \longrightarrow C_6H_3Cl_2OH \text{ (2,4-дихлорфенол)} + 2HCl \quad (I)$$

94,1 → 163,0

$$C_6H_3Cl_2OH + HNO_3 \longrightarrow O_2N\text{-}C_6H_2Cl_2OH + H_2O \quad (II)$$

163,0 → 208,0

Реактивы

Фенол	47 *г*
Уксусная кислота, ледяная	200 *мл*
Марганцовокислый натрий	67 *г*
или марганцовокислый калий	87 *г*
Соляная кислота, конц.	440 *мл*
Азотная кислота, дымящая ($d = 1{,}515$ *г/см*³)	62 *г*
Двуокись углерода из баллона	
Серная кислота, 20%-ная	
Едкое кали, 3%-ный раствор	
Этиловый спирт	

Аппаратура

Прибор, изображенный на рис. 39	
Прибор для разгонки с воздушным холодильником	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Стакан химический	емк. 400 *мл*

А. 2,4-Дихлорфенол

Навеску 47 *г* (0,5 *моль*) фенола растворяют в 200 *мл* ледяной уксусной кислоты и помещают в колбу Бунзена емкостью 500 *мл*, как показано на рис. 39. Прибор помещают в эффективно

действующий вытяжной шкаф. Колба Бунзена охлаждается снаружи водой. Погруженная в колбу Бунзена, трубка, подводящая смесь хлора и двуокиси углерода, должна иметь на конце расширение. В круглодонную колбу емкостью 750 *мл* помещают 87 *г* (0,34 *моль*) марганцовокислого калия и в капельную воронку вливают 440 *мл* (4,7 *моль*) концентрированной соляной кислоты. Промывная склянка *А* между колбами заполняется концентрированной серной кислотой, а склянка *В* в конце прибора —

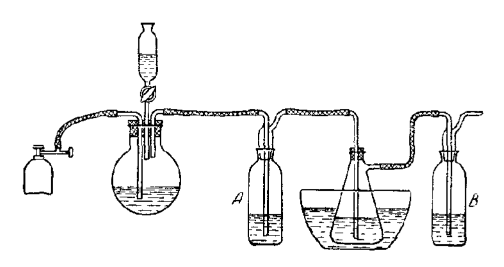


Рис. 39. Аппаратура для синтеза 2,4-дихлорфенола.

разбавленным раствором едкого натра (см. прим. 1). Из баллона пропускают через прибор ток двуокиси углерода (20—30 пузырьков газа в склянке в минуту), одновременно прикапывая соляную кислоту в марганцовокислый калий (см. прим. 2). После введения всего количества кислоты колбу можно слегка нагревать горелкой, для того чтобы процесс выделения хлора прошел как можно полнее. Содержимое колбы Бунзена время от времени перемешивают встряхиванием. Продукт реакции выливают в холодную воду и после перемешивания оставляют стоять на несколько часов. Полученное тяжелое масло отделяют в делительной воронке и подвергают разгонке при атмосферном давлении. Вначале отгоняется вода с примесью летучего дихлорфенола (см. прим. 1). По достижении 200 °С меняют приемник и собирают фракцию 200—212 °С. Препарат можно очистить повторной разгонкой — основная фракция кипит при 206—208 °С. Разгонку ведут на приборе с коротким (30 *см*) воздушным холодильником диаметром около 12 *мм*, нагревая колбу непосредственно светящим пламенем горелки. Продукт застывает в белую кристаллическую массу с темп. пл. 44 °С. Выход около 65 *г* (80% от теоретического).

Примечания: 1. Хлорфенолы обладают резким неприятным запахом. Поэтому на выходе из прибора ставится склянка с раствором едкого натра. При разгонке головку тоже необходимо собирать в приемник, содержащий 50 *мл* 4,8 %-ного раствора едкого натра.

2. Указанного количества марганцовокислого калия и соляной кислоты достаточно для образования 65 *г* (1,7 *моль*) хлора. Можно пользоваться жидким хлором из баллона, однако в этом случае необходимо достаточно точно измерять (реометром и секундомером) количество введенного в колбу Бунзена хлора, из расчета не более 2 *моль* хлора на 1 *моль* фенола.

Б. 2,4-Дихлор-6-нитрофенол

В стакан емкостью 400 *мл*, содержащий 62 *г* (41 *мл*, 1 *моль*) дымящей азотной кислоты (d=1,515 *г/см*^{3}), вводят 41 *г* (0,25 *моль*) порошкообразного 2,4-дихлорфенола (при комнатной температуре небольшими порциями). После тщательного перемешивания реакционную смесь выливают в 300 *мл* холодной воды, размешивают стеклянной палочкой и отсасывают на воронке Бюхнера. Сырой продукт можно очистить растворением в небольшом количестве 3%-ного раствора едкого кали и осаждением нитропроизводного из профильтрованного раствора 20%-ным раствором серной кислоты. Осадок после отсасывания кристаллизуется из этилового спирта.

Выход 48 *г* (92% от теоретического). Продукт получается в виде желтых кристаллов темп. пл. 121—122 °С.

Другие методы получения

Описанный выше метод приводит Кон[1,2]. Этот метод цитируют Бейльштейн[3] и Гантресс[4].

Литература

1. Kohn H., Monatsh., 49, 156 (1928).
2. Kohn H., Monatsh., 46, 590 (1925).
3. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie VI, 241, E_1=122.
4. Huntress E. H., Organic Chlorine Compounds, J. Wiley, New York, 1948, p. 3 : 0560.

6. Свинцовые стабилизаторы для поливинилхлорида

А. п-трет-амилфенолят свинца

$$2\,HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2C_2H_5 + PbO \longrightarrow Pb[O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2C_2H_5]_2 + H_2O$$

2·164,3 → 533,7

Реактивы		Аппаратура	
п-трет-Амилфенол	32,8 *г*	Стакан химический	емк. 200 *мл*
Окись свинца	22,3 *г*	Противень металлический	
		Ступка	
		Палочка стеклянная (толстая)	

В стакане емкостью 200 *мл*, помещенном в вытяжном шкафу на асбестовой сетке, расплавляют 32,8 *г* (0,21 *моль*) *п-трет*-амилфенола (см. примечание). В стакан вставляют термометр и после доведения температуры до 150 °С всыпают небольшими порциями 22,3 *г* (0,1 *моль*) окиси свинца, высушенной предварительно в сушилке при 105 °С. После введения каждой порции содержимое стакана тщательно перемешивают толстой стеклянной палочкой. После введения всего количества окиси свинца стакан нагревают до тех пор, пока отобранная на палочке проба не станет прозрачной после охлаждения. Горячий препарат выливают на металлический противень, после отверждения разбивают на мелкие куски и растирают в ступке до порошкообразного состояния.

Выход 53 *г* (95% от теоретического в пересчете на *п-трет*-амилфенол).

Примечание. Получение алкилфенола см. опыт 3.

Б. Стеарат свинца

$$\underset{2\cdot 284,5}{2CH_3(CH_2)_{16}COOH} + PbCO_3 \longrightarrow \underset{774,1}{[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Pb} + H_2O + CO_2$$

Реактивы		Аппаратура	
Стеариновая кислота, техн.	56,9 *г*	Стакан химический	емк. 400 *мл*
Углекислый свинец	26,7 *г*	Противень металлический	
		Ступка	
		Палочка стеклянная (толстая)	

В стакане емкостью 400 *мл* расплавляют (в вытяжном шкафу) 56,9 *г* (0,2 *моль*) технической стеариновой кислоты. При 150 °С при тщательном перемешивании добавляют маленькими порциями 26,7 *г* (0,1 *моль*) углекислого свинца; каждая новая порция добавляется после того, как прекратится вспенивание. После введения всего углекислого свинца содержимое стакана нагревают еще в течение 1 *ч*, выливают на противень, горячий препарат переносят в ступку и растирают до порошкообразного состояния. Выход около 50 *г* (98—100% от теоретического в пересчете на стеариновую кислоту).

Литература

1. D'A l e l i o C. F., A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley, New York, 1953, p. 68.
2. R e d f a r n C. A., Experimental Plastics for Students, Iliffe Ltd., London, 1949, p. 39.

7. Метакриловая кислота

Метод I. Получение метакриловой кислоты из метилметакрилата

$$\underset{100,1}{CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCH_3} + KOH \longrightarrow \underset{124,2}{CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOK} + CH_3OH$$

$$\underset{2\cdot 124,2}{2CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOK} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{2\cdot 86,1}{2CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOH} + K_2SO_4$$

Реактивы

Метилметакрилат, техн., с ингибитором	100 *г*
Едкий натр, 4%-ный раствор	50 *мл*
Этиловый спирт, безводный	60 *мл*
Едкое кали, 40%-ный спиртовой раствор	140 *мл*
Этиловый эфир	300 *мл*
Серная кислота, конц.	50 *мл*
Медные опилки	

Аппаратура

Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Баня водяная	
Баня масляная	
Прибор для разгонки под вакуумом (объем 200 *мл*)	

Навеску 100 *г* (1 *моль*) технического метилметакрилата встряхивают в делительной воронке 2—3 раза с 50 *мл* 4%-ного раствора едкого натра. Освобожденный таким образом от ингибитора эфир помещают в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, и добавляют 60 *мл* безводного этилового спирта, 140 *мл* (1 *моль*) 40%-ного спиртового раствора едкого кали (см. прим. 1) и несколько кусочков медной проволоки или стружки. Смесь самопроизвольно разогревается. Если этого не происходит, колбу осторожно нагревают на водяной бане для того, чтобы вызвать начало реакции. По истечении нескольких часов обратный холодильник заменяют обычным холодильником и на водяной бане отгоняют спирт. Остаток в колбе экстрагируют небольшим количеством эфира (декантацией) для удаления неомыленного метилмет-

акрилата, адсорбированного на калиевой соли. Затем, охлаждая колбу снаружи струей водопроводной воды, медленно добавляют предварительно охлажденную смесь 49 *г* (27 *мл*, 0,5 *моль*) концентрированной серной кислоты и 50 *мл* воды. Маслообразный (верхний) слой метакриловой кислоты отделяют в делительной воронке. Добавочные количества кислоты можно получить, встряхивая водный слой с небольшими количествами эфира (5 раз по 50 *мл*). Эфирную вытяжку сушат безводным сульфатом натрия или магния и эфир выпаривают на водяной бане. Объединенные порции сырой кислоты отгоняют при пониженном давлении на масляной бане, причем в отгонную колбу необходимо добавить несколько миллиграммов медных опилок. Темп. кип. 160 °С при 690 *мм рт. ст.* и 60 °С при 10 *мм рт. ст.* Выход 60 *г* (70% от теоретического). Показатель преломления $n_D = 1{,}4314$, $d = 1{,}015$ *г/см*^{3} (см. прим. 2).

Примечания. 1. Спирт обычно содержит альдегиды, которые вызывают побурение спиртовых растворов едкого кали. Бесцветный раствор получают, растворяя едкое кали в спирте, не содержащем альдегидов. Для этого в 1 *л* этанола (ректификат) добавляют 5—10 *г* цинковых или алюминиевых опилок и 8—10 *г* едкого кали. После 20 *мин* нагревания с обратным холодильником получают чистый спирт.

2. Реактив, стойкий и после добавления небольшого количества гидрохинона, может храниться без изменений при комнатной температуре в течение нескольких месяцев.

Метод II. Получение метакриловой кислоты из ацетонциангидрина

$$\underset{2\cdot 85,1}{2CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}}}{-}OH} + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow \underset{2\cdot 86,1}{2CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}}}} + (NH_4)_2SO_4$$

Реактивы

Ацетонциангидрин	170 *г*
Серная кислота, 98%-ная	300 *г*
Медные опилки	2 *г*
Гидрохинон	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Колба для разгонки	емк. 300 *мл*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Баня масляная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, делительной воронкой и термометром, помещают 300 *г* (163 *мл*,

3 *моль*) 98%-ной серной кислоты (см. прим. 1) и 2 *г* медных опилок. Затем медленно, при энергичном перемешивании прикапывают к кислоте 170 *г* (2 *моль*) ацетонциангидрина (см. опыт 22). Прикапывание проводят при 75—80 °С, в случае необходимости охлаждая колбу водой. После прибавления всего ацетонциангидрина колбу помещают в масляную баню, нагретую до 100 °С, и нагревают так, чтобы содержимое колбы возможно быстрее достигло 130 °С. При этой температуре оставляют смесь на 1 *ч*. После понижения температуры до 90 °С приливают по каплям 144 *г* (8 *моль*) воды со взвесью мелко растертого гидрохинона и нагревают с обратным холодильником до кипения в течение 1 *ч*. После охлаждения отделяют в делительной воронке верхний маслянистый слой, переносят в колбу для разгонки емкостью 300 *мл* и отгоняют метакриловую кислоту при пониженном давлении. Темп. кип. 103—104 °С при 92 *мм рт. ст.* (прим. 2). Выход около 115 *г* (67% от теоретического).

Примечания: 1. Концентрацию кислоты надо проверить ареометром и в случае необходимости добавить 30% олеума.

2. Сырую кислоту можно не высушивать до разгонки. Небольшое количество влажной головки надо отделить от основной фракции.

Другие методы получения

Способ получения метакриловой кислоты щелочным гидролизом метилметакрилата описали Качальский и Спитник[1]. Несколько отличный способ (гидролиз в присутствии эмульгатора) приводят Гейбоэр и Ставерман[2]. Те же авторы приводят метод получения метакриловой кислоты из ацетонциангидрина.

Литература

1. Katchalsky A., Spitnik P., J. Polymer Sci., **2**, 432 (1947).
2. Heyboer J., Staverman A. J., Rec. trav. chim. Pays Bas, **69**, 787 (1950).

8. Адипиновая кислота

$$\text{(CH}_2)_5\text{CO} \xrightarrow{HNO_3} HOOC(CH_2)_4COOH$$

(циклогексанон: CH_2—CH_2 / CH_2 CO / CH_2—CH_2)

98,2 146,2

Реактивы

Циклогексанон (темп. кип. 158—163 °С)	104 *мл*
Азотная кислота ($d = 1,32$ *г/см*^{3})	323 *мл*
Ванадат аммония	0,200 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная четырехгорлая	емк. 1 *л*
Воронка капельная	емк. 150 *мл*
Холодильник обратный	
Мешалка механическая	
Стакан химический	емк. 1500 *мл*
Воронка с пористым дном	
Колба Бунзена	
Баня водяная со льдом	

В круглодонную четырехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой (см. прим. 1), обратным холодильником (см. прим. 2), термометром и капельной воронкой, вливают 323 *мл* (420 *г*, 3,3 *моль*) 50%-ной ($d = 1,32$ *г/см*^{3}) азотной кислоты. Кислоту нагревают почти до кипения и тогда добавляют 0,200 *г* ванадата аммония (см. прим. 3). Затем, после выключения мешалки, прикапывают 10—50 капель циклогексанона (см. прим. 4). Реакция начинается только после короткого (до 5 *мин*) периода индукции. С момента начала выделения бурых окислов азота колбу помещают в водяную баню и охлаждают до 55—60 °С (см. прим. 3). Поддерживая эту температуру, прикапывают с соответствующей скоростью (см. прим. 5) циклогексанон. После введения около 95% всего количества циклогексанона снимают водяную баню и добавляют остаток циклогексанона, поддерживая температуру 55—60 °С (см. прим. 6). Затем нагревают реакционную смесь при 55—60 °С, непрерывно перемешивая до прекращения выделения окислов азота. Смесь выливают в химический стакан и оставляют в прохладном месте кристаллизоваться. Выпавший кристаллический осадок адипиновой кислоты отфильтровывают на воронке Шотта, промывают 100—120 *мл* очень холодной воды и сушат на воздухе. Полученный продукт имеет темп. пл. 146—149 °С (выход около 87 *г*). Добавочное количество адипиновой кислоты можно получить упариванием маточника и его кристаллизацией. Общий выход сырой адипиновой кислоты составляет 96—99 *г* (65—68% от теоретического). В случае необходимости сырую адипиновую кислоту можно перекристаллизовать из концентрированной азотной кислоты ($d = 1,42$ *г/см*^{3}). Температура плавления перекристаллизованной кислоты 151—152 °С (см. прим. 7), темп. кип. 216 °С при 15 *мм рт. ст.* Хорошо растворима в спирте, слабо — в холодной воде.

Примечания: 1. Если реакцию проводить без перемешивания, что не рекомендуется ввиду опасности взрыва, необходимо применять колбу емкостью 2—3 *л*. Смесь должна в этом случае сильно кипеть.

2. Поскольку во время реакции выделяются ядовитые окислы азота, реакцию необходимо проводить в вытяжном шкафу.

3. Реакцию можно проводить без катализатора; в этом случае температура реакции должна быть 85—90 °С.

4. Добавление сразу большого количества циклогексанона может привести к взрыву.

5. Обыкновенные пробки под влиянием окислов азота довольно быстро портятся, поэтому лучше применять асбестовые пробки, которые можно изготовить самим из асбестового шнура или листового асбеста и жидкого стекла.

6. В случае необходимости содержимое колбы слегка подогревают. Понижение температуры вызывает кристаллизацию адипиновой кислоты.

7. Потери при очистке составляют обычно около 5%. Маточные растворы, содержащие азотную кислоту, можно употреблять для последующих синтезов. Адипиновую кислоту можно также перекристаллизовать из 2,5-кратного весового количества воды или 50%-ного спирта. Выход в этом случае ниже, чем при использовании азотной кислоты.

Другие методы получения

Описанный выше метод получения адипиновой кислоты приводят с различными изменениями многие авторы[1].

Адипиновую кислоту можно получать окислением циклогексанола или циклогексанона марганцовокислым калием[2—6].

Литература

1. Зильберман Е. Н., Суворова С. Н., Смолян С. Н., ЖПХ, **29**, 621 (1956).
2. Rosenlew E., Ber., **39**, 2202 (1906).
3. Mannich C., Hancu U. H., Ber., **41**, 575 (1908).
4. Blaise E. E., Kohler R., Bull. Soc. Chim., [4], **5**, 682 (1909).
5. Braun J., Lemke G., Ber., **55**, 3529 (1922).
6. Wagner E. C., J. Chem. Educ., 10, 115 (1933).

9. Малеиновая кислота

$$\underset{134{,}1}{\text{HO—CH—COOH} \atop \text{CH}_2\text{—COOH}} + \underset{78{,}5}{CH_3COCl} \longrightarrow \underset{98{,}0}{\text{CH—CO} \atop \text{CH—CO}}\!\!>\!O + \underset{60{,}1}{CH_3COOH} + H_2O + HCl$$

$$\underset{98{,}0}{\text{CH—CO} \atop \text{CH—CO}}\!\!>\!O + H_2O \longrightarrow \underset{116{,}0}{\text{H—C—COOH} \atop \text{H—C—COOH}}$$

Реактивы

Яблочная кислота (см. прим. 1)	67 *г*
Хлористый ацетил	85 *мл* (94,2 *г*)
Хлороформ	50 *мл*

Аппаратура

Колба Клайзена	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
Стакан химический	
Воронка стеклянная	

Аппаратуру собирают так, как показано на рис. 40. В колбу для разгонки емкостью 500 *мл* помещают 67 *г* (0,5 *моль*) сухой яблочной кислоты и затем осторожно приливают по каплям 94,2 *г* (85 *мл*, 1,2 *моль*) чистого хлористого ацетила (см. прим. 2). Для того чтобы вызвать начало реакции, которая затем протекает самопроизвольно, реакционную смесь осторожно нагревают на водяной бане. Реакция протекает с выделением газообразного хлористого водорода, а яблочная кислота постепенно переходит в раствор. Когда выделение хлористого водорода заканчивается, реакционную смесь начинают подогревать на кипящей водяной бане около 90 *мин*. Затем холодильник присоединяют как прямой и начинают разгонку (см. прим. 3). После достижения 190 °С сливают воду из холодильника и продолжают разгонку. Собирают фракцию, кипящую при 195—200 °С. После перекристаллизации из хлороформа получают 22 *г* малеинового ангидрида в виде игольчатых кристаллов.

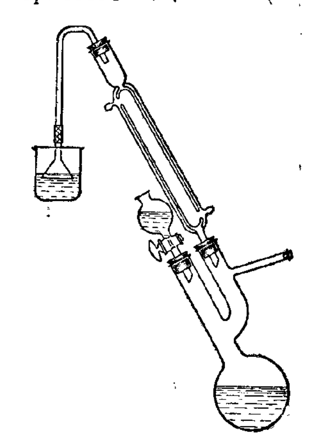


Рис. 40. Аппаратура для синтеза малеиновой кислоты.

Для получения малеиновой кислоты выпаривают полученный малеиновый ангидрид с половинным количеством воды на водяной бане (см. прим. 4).

Выход малеиновой кислоты с темп. пл. 143 °С (см. прим. 5) составляет 21,8 *г* (100% от теоретического выхода).

Примечания: 1. Яблочную кислоту получают по методу, описанному Бенкрофтом и Дэвисом[1].

2. Слишком быстрое добавление хлористого ацетила может вызвать выброс содержимого колбы вследствие бурного течения реакции.

3. Сначала отгоняется низкокипящая головка, а затем температура быстро повышается до 190 °С.

4. Остатки воды, содержащиеся в продукте, удаляют в эксикаторе над серной кислотой.

5. Температура плавления чистой малеиновой кислоты зависит в значительной степени от скорости нагревания и колеблется в пределах от 133 до 143 °С. При медленном нагревании (около 20 *мин*) температура плавления равна 133—134 °С, при более быстром (около 10 *мин*) она достигает 139—140 °С. Если пробу малеиновой кислоты ввести в прибор для определения температуры плавления при 140 °С, то проба плавится при 143 °С. Низкие температуры плавления, получаемые при медленном нагревании, можно объяснить образованием небольшого количества малеинового ангидрида, который вызывает понижение температуры плавления.

Другие методы получения

Описаный выше метод разработал Аншутц[2], цитирует его также Вейганд[3]. Малеиновую кислоту можно получить при каталитическом окислении кротонового альдегида[4], толуола[5], хлорированных углеводородов[6], фурфурола[7], фенантрена[8] или бензола[9].

Литература

1. Bancroft W. D., Davis H. L., J. Phys. Chem., **35**, 1253, 1624 (1931).
2. Anschütz R., Ber., **14**, 2791 (1881).
3. Weygand C., Organisch-chemische Experimentierkunst, J. Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1948, S. 448.
4. Faith W. L., Schaible A. M., J. Am. Chem. Soc., **60**, 52 (1938).
5. Parks W. G., Yula R. W., Ind. Eng. Chem., **33**, 891 (1941).
6. Faith W. L., Ind. Eng. Chem., **37**, 438 (1945).
7. Nielsen E. R., Ind. Eng. Chem., **41**, 365 (1949).
8. Спасский С. С., ЖПХ, **89**, 447 (1956).
9. Sherwood P. W., Petroleum Processing, **11**, 82 (1956).

10. Метилакрилат (из метилового эфира молочной кислоты)

$$\underset{104,1}{CH_3-CH(OH)-COOCH_3} + \underset{102,1}{(CH_3CO)_2O} \longrightarrow \underset{146,1}{CH_3COO-CH(CH_3)-COOCH_3} + \underset{60,1}{CH_3COOH}$$

$$\underset{146,1}{CH_3COO-CH(CH_3)-COOCH_3} \xrightarrow[500\,°C]{\text{кварц}} \underset{86,1}{CH_2=CH-COOCH_3} + \underset{60,1}{CH_3COOH}$$

Реактивы

Метиловый эфир молочной кислоты	95 *мл*
Уксусный ангидрид	103 *мл*
Серная кислота, конц.	0,2 *мл*
Углекислый кальций	0,5 *г*
Дифениловый эфир	25 *г*
Песок	
Азот из баллона	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	
Прибор для разгонки с елочным дефлегматором	дл. 50 *см*
Стальная трубка (см. рис. 41)	диам. 35 *мм* дл. 1 *м*
Печь электрическая трубчатая	

А. α-Ацетоксиметиллактат

Круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают в баню со льдом. В колбу наливают 95 *мл* (104 *г*, 1 *моль*) свежеперегнанного метилового эфира молочной кислоты (см. прим. 1), 0,2 *мл* концентрированной серной кислоты и приливают по каплям в течение 15 *мин* 103 *мл* (112 *г*, 1,1 *моль*) уксусного ангидрида. Температуру поддерживают в пределах 40—60 °C.

По истечении 4 *ч* в колбу вводят 0,5 *г* углекислого кальция, раствор декантируют с осадка и разгоняют с добавлением 10 *г* дифенилового эфира при пониженном давлении (с дефлегматором длиной 50 *см*). Темп. кип. 85 °C при 31,5 *мм рт. ст.*

Выход составляет около 135 *г* (93% от теоретического в пересчете на метиловый эфир молочной кислоты).

Б. Метилакрилат

В стальную трубку диаметром 35 *мм*, длиной 1000 *мм*, заканчивающуюся тонкой трубкой, засыпают немного битого стекла пирекс (или кварцевого) и затем на 1/3 высоты кварцевый песок с зернами диаметром около 1 *мм* (см. прим. 2). Трубку помещают вертикально в электрическую печь так, чтобы 2/3 ее длины находились внутри печи. Верхнюю часть трубы (широкую) соединяют с капельной воронкой и трубкой, подводящей азот. Нижнюю часть (стальную трубку) соединяют с круглодонной колбой емкостью 500 *мл* (см. прим. 3), охлаждаемой водой, снабженной длинным обратным холодильником. Несжиженные газы отводят под тягу (рис. 41).

Трубку нагревают до 500 °C (см. прим. 4). Через прибор пропускают слабую струю азота (около 150 *мл/ч*), очищенного от кислорода, и прибавляют по каплям 131 *г* (0,9 *моль*) α-ацетоксиметиллактата со скоростью 5 *мл/мин*.

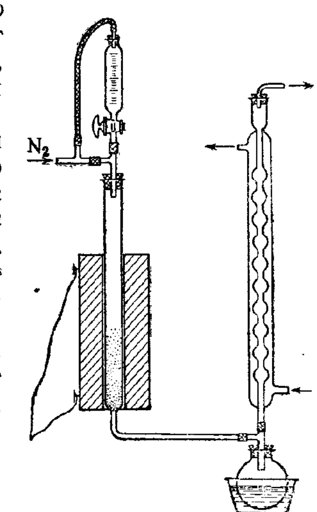


Рис. 41. Прибор для синтеза метилакрилата из метилового эфира молочной кислоты.

Полученную смесь метилакрилата, уксусной кислоты и непрореагировавшего α-ацетоксиметиллактата разгоняют после добавления 15 *г* дифени-

лового эфира в приборе с елочным дефлегматором длиной 50 *см* (см. прим. 5).

Фракцию, кипящую при 79—84 °С и 760 *мм рт. ст.*, повторно разгоняют на ректификационной колонке и получают чистый метилакрилат с темп. кип. 79—80,5 °С.

Выход продукта составляет 61 *г* (80% от теоретического в пересчете на α-ацетоксиметиллактат).

Примечания. 1. Метиловый эфир молочной кислоты получают из молочной кислоты и метилового спирта[1].

2. Термическое разложение можно проводить также на алюминиевой стружке. В этом случае получаются более низкие выходы[1].

3. В колбу рекомендуется поместить 0,5 *г* гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации.

4. Температуры измеряются при помощи термопары, помещенной на уровне заполнения трубы. Температуру необходимо поддерживать в пределах 470—500 °С. Превышение ее вызывает значительное понижение выхода.

5. В смесь перед разгонкой и в приемник необходимо добавить немного гидрохинона.

Другие методы получения

Описанная выше методика была составлена по работе Смита и сотрудников[1] и Бернса и сотрудников[2].

Метилакрилат можно также получать из окиси этилена и цианистого водорода[3], из ацетилена, окиси углерода и метилового спирта[4], а также (по патентным данным) из кетена и формальдегида[5].

Общие сведения по синтезу и свойствам метилакрилата приведены в монографии Шильдкнехта[6].

Литература

1. Smith L., Fisher C., Ratchford W. P., Fein M. L., Ind. Eng. Chem., **34**, 473 (1942).
2. Burns R., Jones D. T., Ritchie P. D., J. Chem. Soc., **1935**, 400.
3. Bauer W., пат. США 1388016, 1829208.
4. Carpenter G. B., англ. пат. 58447.
5. Goodrich A. E., пат. США 2510423.
6. Schildknecht C. E., Polimery winylowe (перевод с англ.), PWT, Warszawa, 1956, str. 248.

11. Диаллилфталат

$$C_6H_4\langle(CO)_2\rangle O + 2CH_2{=}CHCH_2OH \longrightarrow C_6H_4(COOCH_2CH{=}CH_2)_2 + 2H_2O$$

148,1 — 2·58,1 — *о*-изомер 246,2

Реактивы		Аппаратура
Бензол	300 *мл*	Прибор для азеотропной разгонки
Фталевый ангидрид	74 *г*	Прибор для разгонки при пониженном давлении
Аллиловый спирт ч., 100%-ный	100 *мл*	Воронка делительная
п-Толуолсульфокислота	4 *г*	Баня водяная
Гидрохинон	0,3 *г*	
Углекислый натрий		
Сернокислый натрий, безводный		

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 264 *г* (300 *мл*, 1,5 *моль*) бензола, 74 *г* (0,5 *моль*) фталевого ангидрида, 87 *г* (100 *мл*, 1,5 *моль*) 100%-ного аллилового спирта (см. прим. 1), 4 *г* (0,023 *моль*) *п*-толуолсульфокислоты (см. прим. 2) и 0,3 *г* (0,003 *моль*) гидрохинона. Колбу соединяют с ловушкой Дина — Старка и обратным холодильником и смесь нагревают до кипения на водяной бане.

Когда в насадке перестанет собираться вода, полученный раствор охлаждают, нейтрализуют его в делительной воронке насыщенным раствором углекислого натрия, промывают водой и сушат безводным сернокислым натрием в течение 24 *ч*.

Затем отгоняют бензол и сырой эфир подвергают разгонке при пониженном давлении в струе азота (см. прим. 3). Темп. кип. 161—162 °С при 4 *мм рт. ст.*

Полученный продукт представляет собой маслянистую бесцветную жидкость с характерным запахом, сильно преломляющую свет (см. прим. 4).

Выход 100—110 *г* (80—90% от теоретического в пересчете на фталевый ангидрид).

Примечания. 1. Для синтеза следует употреблять 95—100%-ный спирт, d_4^{20}=0,865—0,854. Применение спирта меньшей концентрации вызывает значительное понижение выхода вследствие введения добавочных количеств воды (кроме того, вода еще выделяется в процессе реакции).

В связи с этим неизбежны потери спирта при удалении воды в виде азеотропа следующего состава (в вес. %):

Аллиловый спирт	9,2
Бензол	82,2
Вода	8,6

2. В качестве катализаторов можно применять серную кислоту[1], фосфорную кислоту[2], а также сильнокислотный фенолсульфокатионит[3].

3. Эфир можно отгонять в струе воздуха. Однако при этом получают окрашенный продукт и потери при разгонке за счет осмоления достигают 20%.

4. Диаллилфталат является исходным сырьем для получения полиэфирных смол.

Другие методы получения

Описанный выше метод был разработан Кардашовым и сотрудниками[4] и модифицирован Ясуки и Кейи[5]. Подобный метод получения описан в книге «Препаративная органическая химия»[6].

Диаллилфталат можно получить из диметилфталата переэтерификацией[7] и действием хлористого аллила на натриевую соль моноаллилфталата[8].

Литература

1. Morgane J. K., Esterly A. R., Davies R. E., пат. США 2405842.
2. Дринберг А. И., Фундилер В. М., Зингер К. Г., Доклады VII конференции высокомолекулярных соединений, Москва, 1952, стр. 83.
3. Trochimczuk W., Lindeman J., Roczn. Chem., **31**, 1321 (1957).
4. Кардашов А. Н., Лежнев И. С., Пуждина Е. Ф., Хим. пром., № 2, 5 (1945).
5. Yasushi Y., Keji O., J. Chem. Soc. Japan, **56**, 863 (1953).
6. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959, стр. 377.
7. Lynn L., Mod. Plast., **31**, 139 (1953).
8. Pollack M. A., Chemicek A. G., пат. США 2275467.

12. Метакриловый эфир этиленгликоля

$$\underset{2\cdot 100{,}1}{2CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3} + \underset{62{,}1}{\begin{array}{l}CH_2{-}OH\\ |\\ CH_2{-}OH\end{array}} \longrightarrow \underset{198{,}2}{\begin{array}{l}CH_2OOC{-}C(CH_3){=}CH_2\\ |\\ CH_2OOC{-}C(CH_3){=}CH_2\end{array}} + 2CH_3OH$$

Реактивы

Этиленгликоль	93 *г*
Метилметакрилат	600 *г*
Серная кислота, конц. 98%-ная	5 *г*
Кислый углекислый натрий	15 *г*
Азот из баллона	
Сернокислый магний, безводный	
Гидрохинон	

Аппаратура

Колонка ректификационная (см. рис. 34)	
Прибор для разгонки при пониженном давлении с колбой емкостью 300 *мл*	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*

Навеску 93 *г* (1,5 *моль*) этиленгликоля, предварительно перегнанного при пониженном давлении (темп. кип. 92—93 °С при 7,5 *мм рт. ст.*; n_D^{20} = 1,4325), и 600 *г* (6 *моль*) метилметакрилата (технический, ингибированный) помещают в колбу емкостью

1 *л* в приборе для разгонки, описанном на стр. 44 (см. рис. 34). После добавления 5 *г* концентрированной серной кислоты (около 0,05 *моль*) и 55 *г* (0,5 *моль*) гидрохинона боковое отверстие колбы закрывают пробкой, снабженной трубкой, подводящей азот из газометра (см. прим. 1). Поступление азота регулируют так, чтобы скорость не превышала 10—15 пузырьков в минуту. Температуру воздушной бани, обогревающей колбу, доводят до 140—150 °С и, после того как жидкость закипит, начинают наблюдение за температурой в головке колонны при закрытом кране, регулирующем количество флегмы. После появления паров в верхней части колонны температура в головке колонны быстро возрастает и останавливается на уровне 65 °С (температура кипения азеотропа метиловый спирт — метилметакрилат). Тогда включают обогрев рубашки и регулируют его так, чтобы термометр, помещенный в рубашке, показывал температуру на 4—5 °С выше, чем температура паров в головке колонны. После достижения равновесия открывают кран, регулирующий подачу флегмы, так чтобы отношение количества капель, падающих обратно в колонну, к количеству капель, вытекающих из крана в холодильник, было равным 10 : 1 (см. прим. 2). Дистиллят собирают порциями по 80—100 *мл* и определяют в них примерное содержание метилового спирта (рис. 42) по показателю преломления, найденному на рефрактометре Аббе.

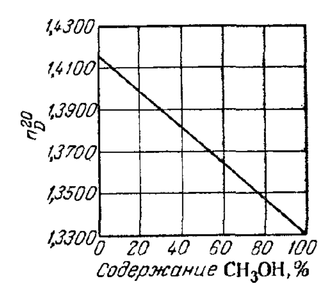


Рис. 42. Зависимость показателя преломления от концентрации метилового спирта в смеси с метилметакрилатом.

Реакция считается законченной, когда общее количество отогнанного спирта достигнет 100—110 *мл*. После этого содержимое колбы переносят в делительную воронку емкостью 500 *мл* и нейтрализуют серную кислоту 100—150 *мл* 9%-ного водного раствора кислого углекислого натрия (см. прим. 3). Водный слой после нейтрализации должен иметь pH равным 7,5—8. После отделения воды эфирный слой сушат безводным сернокислым магнием и декантируют или, лучше всего, фильтруют через фильтровальную бумагу в колбу для разгонки емкостью 300—500 *мл*.

Разгонку проводят при давлении не выше 5 *мм рт. ст.*, собирая головку, кипящую при температуре до 92 °С и 3,5 *мм рт. ст.* и фракцию 92—96 °С (n_D^{20} = 1,4548, d^{20} = 1,0466).

Выход 115—120 *г* (40% от теоретического, в пересчете на этиленгликоль).

Часть метилметакрилата, находящегося в отгоне, можно регенерировать (см. прим. 4).

Примечания. 1. Применяют технический азот (из баллона или газометра), из которого был удален кислород. Методы очистки азота от примесей кислорода приведены на стр. 95 (см. прим. 1).

2. Флегмовое число должно приблизительно равняться количеству теоретических тарелок дистилляционной колонны (18—20). Вследствие возможности полимеризации метилметакрилата в колонне флегмовое число уменьшили, сократив таким образом время разгонки за счет ухудшения эффективности колонны (вместе с азеотропом отгоняется метилметакрилат).

3. При нейтрализации выделяется двуокись углерода. Раствор соды следует добавлять осторожно маленькими порциями, избегая слишком энергичного встряхивания, так как образующаяся эмульсия очень трудно разрушается.

4. Для отделения метилового спирта смесь экстрагируют в делительной воронке 2—3 раза равным объемом воды, сушат эфирный слой безводным сернокислым магнием и после добавления 3% гидрохинона разгоняют при атмосферном давлении (длина дефлегматора 60 *см*). Головку, кипящую при 95—97 °С, отделяют; собирают фракцию, кипящую при 100—101 °С.

Другие методы получения

По описанному выше методу получали метакриловый эфир этиленгликоля Уайт[1], Уоллинг[2], Берлин и Богданов[3], Хоу и Китченер[4].

Метакриловый эфир этиленгликоля можно получить также при непосредственной этерификации метакриловой кислоты метиловым спиртом[5] и из хлористого метакрила[6].

Литература

1. White T. J., Chem. Soc., **1943**, 238.
2. Walling C., J. Am. Chem. Soc., **67**, 441 (1945).
3. Берлин А. А., Богданов И. Ф., ЖОХ, **17**, 1699 (1947).
4. Howe P. G., Kitchener J. A., J. Chem. Soc., **1955**, 2143.
5. Loschaek L., Fox T. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3544 (1953).
6. Берлин А. А., Рубинова Е. Ф., Сборник статей по общей химии, т. II, 1953, стр. 1554.

13. Метилметакрилат

$$CH_3-C(CH_3)(OH)-CN \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=C(CH_3)-CONH_2$$

85,1 → 85,1

$$CH_2=C(CH_3)-CONH_2 + H_2SO_4 + CH_3OH \longrightarrow CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + NH_4HSO_4$$

85,1 → 100,1

Реактивы		Аппаратура	
Ацетонциангидрин, ч. (см. прим. 1)	170 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Серная кислота, техн., 100%-ная	294 *г*	Мешалка с ртутным затвором	
Метиловый спирт, 70%-ный водный раствор	165 *г*	Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Гидрохинон	3,5 *г*	Воронка делительная	емк. 1 *л*
Углекислый натрий		Холодильник обратный	
Хлористый кальций		Баня масляная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 294 *г* (3 *моль*) серной кислоты и 1,7 *г* гидрохинона. После включения мешалки по каплям прибавляют 170 *г* (2 *моль*) ацетонциангидрина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 60—80 °С. После введения всего количества циангидрина содержимое колбы нагревают на масляной бане до 125—130 °С и выдерживают при этой температуре в течение 30 *мин*. Затем дают жидкости остыть до 90 °С, прибавляют по каплям 165 *г* 70%-ного метилового спирта и нагревают смесь при 90—95 °С в течение 3 *ч*.

После этого отгоняют эфир с водяным паром (см. прим. 2), отделяют от воды в делительной воронке, промывают один раз небольшим количеством насыщенного раствора углекислого натрия и дважды 100 *мл* воды, сушат хлористым кальцием и разгоняют при атмосферном давлении (см. прим. 3).

Выход 70 *г* (темп. кип. 90—101 °С), что составляет 35% от теоретического; $n_D^{20}=1,4150$ (см. прим. 4 и 5).

Примечания. 1. См. опыт 22 (ацетонциангидрин).

2. До разгонки желательно ввести дополнительные количества ингибитора (1,7 *г* гидрохинона).

3. Из водного раствора, отделенного после разгонки с водяным паром, и из отброшенных фракций при разгонке можно получить дополнительные количества эфира, однако в лабораторном масштабе это нерентабельно.

4. Очищенный таким образом метилметакрилат может храниться без добавления ингибитора в прохладном месте (0—5 °С) в темноте. В случае необходимости хранения больших количеств мономера в течение длительного времени (например, один год) следует стабилизировать метилметакрилат гидрохиноном (1—2%), одновременно обеспечивая доступ воздуха к поверхности жидкости. Отделяют эфир от гидрохинона разгонкой на ректификационной колонке.

5. Мономер, предназначенный для полимеризации, должен содержать по крайней мере 97% метилметакрилата. Чистоту продукта можно исследовать по прописям, приведенным в аналитической части (см. стр. 380).

Другие методы получения

Метилметакрилат получают дегидратацией метилового эфира α-оксиизомасляной кислоты при помощи P_2O_5 (патентные

данные[1]), $POCl_3$ (патентные данные[2]) или хлорсульфоновой кислоты[3], а также действием серной кислоты и метилового спирта на ацетонциангидрин[4, 7]. Можно его получить также из α- или β-хлоризомасляной кислоты[5], из α-метилаллилового спирта, изомасляного альдегида или из пропилена[6] (методы фосгенирования).

Литература

1. Фр. пат. 745085; D'Alelio G. F., Kunststoff-Praktikum, C. Hanser Verlag, München, 1952, str. 89; Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», 1964.
2. Пат. США 1993089.
3. Англ. пат. 409733.
4. Англ. пат. 405699, 419457.
5. Англ. пат. 428223.
6. Пат. США 2028012.
7. CIOS, XXVI, 63.

14. Винилацетат

$$\underset{60,1}{CH_3COOH} + CH{\equiv}CH \longrightarrow \underset{86,1}{CH_3COOCH{=}CH_2}$$

Реактивы

Ацетилен, техн., из баллона	135 *л*
Уксусная кислота, ледяная	270 *г*
Уксусный ангидрид, 90%-ный	75 *г*
Фтористоводородная кислота, ч., 40%-ная	11,5 *г*
Окись ртути (желтая или красная), ч.	2,75 *г*
Борная кислота, ч., высушенная (см. прим. 1) . .	2,5 *г*
Уксуснокислый натрий, высушенный (см. прим. 1) .	15 *г*
Серная кислота	
Хлорноватистокислый натрий	
Едкий натр	
Активированный уголь	
Парафиновое масло	

Аппаратура

Счетчик газовый	
Склянка Вульфа трехгорлая	емк. 1 *л*
Склянки с пористой стеклянной перегородкой 3 шт.	
Колонны абсорбционные 2 шт.	
Кружка полиэтиленовая .	емк. 200 *мл*
Воронка капельная	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Колба для сульфирования трехгорлая	емк. 750 *мл*
Термометр 0—50 °С	
Прибор для разгонки при атмосферном давлении	
Прибор для разгонки при атмосферном давлении с колонной Видмера	
Колбы конические	

Очистка ацетилена

Аппаратура для замера и очистки ацетилена состоит из газового счетчика (сухого или мокрого), предохранительного устройства и нескольких склянок для очистки ацетилена от фосфо-

ристого и мышьяковистого водорода. Предохранительным устройством является трехгорлая склянка Вульфа емкостью 1 *л*. В два горла вставляют трубки для ввода и вывода газа, а в третье помещают трубку длиной 1 *м*, доходящую до дна склянки. Склянку наполняют на 1/3 парафиновым маслом. Уровень масла в трубке показывает давление в аппаратуре.

Ацетилен очищают, пропуская газ через три склянки с пористой стеклянной перегородкой, наполненные: 1) 10%-ной серной кислотой, 2) раствором хлорноватистокислого натрия, содержащего до 8 *г/л* хлора (см. прим. 2), 3) 10%-ным раствором едкого натра. Газ сушат, пропуская его последовательно через абсорбционные колонны с твердым едким натром и активированным углем.

Очищенный таким образом ацетилен не содержит ни мышьяковистого, ни фосфористого водорода (фильтровальная бумага, насыщенная 1%-ным раствором азотнокислого серебра, не чернеет) и пригоден для синтеза.

Приготовление катализатора

В кружку из полиэтилена емкостью 200 *мл* наливают 11,5 *г* (0,23 *моль*) 40%-ной фтористоводородной кислоты и, энергично перемешивая содержимое кружки (мешалка должна быть из пластмассы), всыпают порциями 2,5 *г* (0,04 *моль*) сухой борной кислоты, а затем 2,75 *г* (0,013 *моль*) окиси ртути. Для связывания воды, введенной с фтористоводородной кислотой, добавляют 44 *г* (41 *мл*, 0,39 *моль*) уксусного ангидрида. Реакция сопровождается выделением тепла, поэтому необходимо поместить кружку в посуду с холодной водой. Скорость прикапывания ангидрида регулируют так, чтобы из катализатора не выделялся белый дым. Выделение белого дыма показывает, что скорость прикапывания слишком высока и температура смеси превышает 40 °С.

Получение винилацетата

Реакцию проводят в колбе для сульфирования емкостью 750 *мл*, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором (см. прим. 3), термометром до 50 °С, трубками для ввода ацетилена и отвода реакционных газов и делительной воронкой для введения катализатора. Ацетилен вводят через трубку, доходящую до дна колбы. Отходящие газы выпускают в окно. Чтобы исключить попадание ацетилена на катализатор, что вызывает выпадение осадка, забивающего соединения, трубку, под-

водящую катализатор, выгибают в виде буквы L и располагают так, чтобы ее конец находился под поверхностью жидкости. Колбу следует энергично охлаждать.

В колбу вливают 270 *г* (255 *мл*, 4,4 *моль*) ледяной уксусной кислоты и для связывания введенной воды 31 *г* (29 *мл*, 0,27 *моль*) уксусного ангидрида. Энергично перемешивая, добавляют по каплям 1/3 всего количества катализатора, охлаждают содержимое колбы до 15 °С, пропускают ацетилен и вводят остаток катализатора. Скорость добавления катализатора и ацетилена регулируют так, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 15—25 °С и ацетилен находился в небольшом избытке (больше, чем может быть поглощено реакционной смесью). Добавление слишком больших количеств катализатора вызывает быструю реакцию с ацетиленом, что в свою очередь приводит к быстрому повышению температуры (см. прим. 4). Введение всего количества ацетилена — 135 *л* (6,0 *моль*) — должно продолжаться около 2 *ч*.

После окончания реакции для нейтрализации катализатора в колбу добавляют 15 *г* высушенного уксуснокислого натрия и содержимое колбы энергично перемешивают в течение 30 *мин*. По истечении этого времени перемешивание прекращают и колбу оставляют до выпадения осадка (около 1 *ч*). Лучше, однако, оставить смесь до следующего дня. Содержимое колбы фильтруют на стеклянной воронке через бумажный фильтр.

Фильтрат перегоняют, собирая фракцию, кипящую до 117 °С, которую разгоняют затем на колонне Видмера, собирая головку с темп. кип. 20—71 °С и винилацетат с темп. кип. 71—73 °С. Получают 250 *г* (270 *мл*, 2,9 *моль*) винилацетата, что составляет 50% от теоретического выхода в пересчете на уксусную кислоту и ангидрид. Благодаря небольшой кислотности полученного мономера его можно хранить без добавления ингибитора.

Остатки после разгонки и ректификации можно разделить перегонкой при пониженном давлении. Уксусная кислота кипит при 18—22 °С, этилиденацетат — при 65—67 °С и 10 *мм рт. ст.*

Примечания. 1. Борную кислоту и уксуснокислый натрий необходимо высушить до постоянной массы при 105 °С. Потеря массы в случае борной кислоты составляет 30% и ацетата 40%.

2. В результате применения более концентрированного хлорноватистокислого натрия может произойти взрыв.

3. Поверхность ртути покрывают слоем парафинового масла, мешалка может быть выполнена из стекла.

4. При температуре ниже 15 °С синтез прекращается, при температуре выше 25 °С реакция сдвигается в сторону образования винилиденацетата.

Другие методы получения

Кроме описанного выше метода получения винилацетата в жидкой фазе[2,3] (жидкость — газ), разработан также газовый метод. Реакцию проводят при 175—200 °С на ацетатах или фосфатах цинка или кадмия, осажденных на кремнеземе. Выход составляет около 40%. Преимуществом этого метода является минимальное количество побочных продуктов (1%), недостатком — небольшой выход на единицу объема аппаратуры.

Этот метод, описанный подробно в книге Блоута[1], трудно осуществим в лабораторных условиях.

Литература

1. Blout E., Hohenstein W., Mark H., Monomers, Interscience Publ., New York, 1949.
2. Chudzyński St., Krajewski B., Otrzymywanie octanu winylu, Sprawozdanie Instytutu Tworzyw Sztucznych, 1953.
3. Morrison G. O., Shaw T. P. G., Trans. Elektrochem. Soc., 63, 425 (1933).

15. Перекись *трет*-бутила

$$2CH_3{-}C(CH_3)_2{-}OH + H_2O_2 \longrightarrow CH_3{-}C(CH_3)_2{-}O{-}O{-}C(CH_3)_2{-}CH_3 + 2H_2O$$

2·74,1   146,2

Реактивы

трет-Бутиловый спирт	148 *г*
Перекись водорода, 27%-ная	84 *г*
Серная кислота, 70%-ная	90 *г*
Серная кислота, конц.	256 *г*
Сернокислый магний, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 750 *мл*
Воронки капельные, 2 шт.	по 200 *мл*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Баня водяная	
Мешалка механическая	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную механической мешалкой, помещают 148 *г* (2 *моль*) *трет*-бутилового спирта и 90 *г* (0,6 *моль*) 70%-ной серной кислоты. После охлаждения содержимого колбы на бане с охлаждающей смесью до —2 °С из двух капельных воронок одновременно при энергичном перемешивании в течение 90 *мин* приливают по каплям 256 *г* (2,5 *моль*) концентрированной серной кислоты ($d = 1{,}84$ *г/см*^{3}) и 84 *г* (0,66 *моль*) 27%-ной перекиси водорода. Содержимое колбы перемешивают еще в течение 2 *ч*, переносят в делительную воронку емкостью 1 *л*, отделяют верх-

ний слой, трижды промывают его водой (по 25 *мл*) и сушат безводным сернокислым магнием.

Выход сырого продукта 80—85 *г* (55—58% от теоретического в пересчете на бутиловый спирт), $n_D^{20}=1,3863$, $d^{20}=0,795$ (см. прим. 1).

Препарат можно разогнать при пониженном давлении (темп. кип. 12—13 °С при 20 *мм рт. ст.*) на водяной бане при 30—35 °С, энергично охлаждая приемник охлаждающей смесью и пропуская через холодильник воду, охлаждаемую льдом (см. прим. 2).

Примечания. 1. Сырой продукт достаточно чист для применения в качестве инициатора полимеризации.

2. Перекись *трет*-бутила относительно устойчива, и чистый продукт, не содержащий гидроперекиси, можно разогнать даже при атмосферном давлении (темп. кип. 109—109,2 °С). Перекись *трет*-бутила не дает реакции, характерной для перекисей.

Литература

1. Milas N. A., Surgenor D. M., J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).

16. Гидроперекись *трет*-бутила

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH + H_2O_2 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-O-O-H + H_2O$$

74,1 90,1

Реактивы		Аппаратура	
трет-Бутиловый спирт	74 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Перекись водорода, 27%-ная	126 *г*	Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Серная кислота, 70%-ная	140 *г*	Прибор для разгонки при пониженном давлении	
Углекислый магний	5 *г*	Мешалка механическая	
Сернокислый магний, безводный			

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой, помещают 140 *г* (86,5 *мл*, 1 *моль*) 70%-ной серной кислоты. После охлаждения содержимого колбы в бане со льдом до 5 °С добавляют 74 *г* (1 *моль*) *трет*-бутилового спирта (см. прим. 1), а затем, после охлаждения до 0 °С, медленно приливают по каплям, непрерывно перемешивая, из капельной воронки 126 *г* (1 *моль*) 27%-ной перекиси водорода. При этом температура не должна превышать 5 °С. Время прикапывания составляет около 30 *мин*. Колбу вынимают из бани со льдом и оставляют на 12 *ч* при комнатной температуре. Содержимое колбы переносят в делительную воронку, отделяют верхний слой, нейтрализуют взвесь 5 *г* углекислого магния в 10 *мл* воды, промывают и сушат безводным сернокислым магнием.

Получают около 70 *г* сырого продукта, состоящего на 2/3 из гидроперекиси *трет*-бутила и на 1/3 из перекиси *трет*-бутила.

После отгонки перекиси *трет*-бутила при пониженном давлении получают чистую гидроперекись. С этой целью сырой продукт помещают в перегонную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную ректификационной колонной длиной 60—80 *см* и холодильником длиной 100 *см* (см. прим. 3). Вследствие летучести препарата необходимо пропускать через холодильник воду, охлажденную льдом, и сильно охлаждать приемник смесью льда и соли. Перегонную колбу нагревают на водяной бане до 30—35 °С. Перекись *трет*-бутила отгоняют при 12—13 °С при 20 *мм рт. ст.* Гидроперекись, загрязненная небольшим количеством перекиси бутила, остается в колбе (см. прим. 2).

Выход около 35—40 *г* (39—44% от теоретического).

Примечания. 1. Чистый *трет*-бутиловый спирт плавится при 25,5 °С. Препарат удобнее всего расплавить в банке, нагретой на водяной бане при 30 °С, и дозировать в виде жидкости.

2. Во избежание взрыва гидроперекись не рекомендуется разгонять. В литературе описан также другой способ отделения гидроперекиси от перекиси. Гидроперекись экстрагируют из смеси при 10 °С 50%-ным раствором едкого кали, из которого ее затем выделяют после подкисления разбавленной серной кислотой.

3. Аппаратуру необходимо отгородить безосколочным стеклом или проводить разгонку в вытяжном шкафу.

Литература

1. Milas N. A., Surgenor D. M., J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).

17. Перекись бензоила

$$2C_6H_5COCl + H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow (C_6H_5CO)_2O_2 + 2NaCl + 2H_2O$$

2·140,6 242,2

Реактивы		Аппаратура	
Перекись водорода, 40%-ная (см. прим. 3)	50 *мл*	Стакан химический	емк. 600 *мл*
Едкий натр, 4 н. раствор	30 *мл*	Воронки капельные, 2 шт.	по 50 *мл*
Хлористый бензоил	25 *мл*	Мешалка механическая	
		Баня водяная со льдом	
		Воронка Бюхнера	

Стакан емкостью 600 *мл*, содержащий 50 *мл* (0,5 *моль*) 40%-ной перекиси водорода, устанавливают в баню со льдом и включают мешалку. Над стаканом помещают две капельные

воронки. Первая содержит 30 *мл* (0,12 *моль*) 4 н. раствора едкого натра, а вторая 30 *г* (25 *мл*, 0,2 *моль*) свежеперегнанного хлористого бензоила. Раствор едкого натра и хлористый бензоил прибавляют по каплям к перекиси водорода одновременно, так чтобы температура не превышала 5—8 °С, а раствор имел все время слабощелочную реакцию (по лакмусу). После введения содержимого капельных воронок раствор перемешивают около 30 *мин*, а затем выпавший белый осадок перекиси (см. прим. 1) фильтруют через фильтровальную бумагу на маленькой воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды (30 *мл*) и сушат при комнатной температуре на фильтре (см. прим. 2).

Выход (см. прим. 3) около 12 *г* (55% от теоретического).

Примечания. 1. Перекись бензоила, подобно другим органическим перекисям, является соединением нестойким. При нагревании или ударе разлагается со взрывом. В связи с этим необходимо соблюдать соответствующие условия безопасности. В лаборатории рекомендуется хранить небольшие количества препарата в темных склянках, закрытых бакелитовой крышкой или обыкновенной пробкой.

2. По приведенным прописям получают относительно чистый продукт, который может быть применен без дополнительной очистки для инициирования полимеризации. Растворением при комнатной температуре в хлороформе и высаждением метиловым спиртом (2 объема на 1 объем хлороформа) можно получить продукт с темп. пл. 106 °С (с разложением). Воспрещается перекристаллизовывать перекись бензоила из горячего хлороформа ввиду ее взрывоопасности.

Содержание перекисных групп в перекиси бензоила можно определить следующим образом: пробу около 0,1 *г*, взвешенную с точностью до 0,0001 *г*, растворяют в конической колбе с притертой пробкой емкостью 250 *мл* в 10—20 *мл* свежеперегнанного уксусного ангидрида. В колбу добавляют 1 *г* порошкообразного иодистого калия, взвешенного на технических весах, и оставляют на 10—20 *мин*. После добавления 50—75 *мл* воды и тщательного перемешивания выделившийся свободный иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,0121 *г* перекиси бензоила.

3. Выход в значительной степени зависит от концентрации примененной перекиси водорода. Поступающая в продажу перекись водорода содержит обычно 20—30% H_2O_2; концентрацию можно увеличить осторожной отгонкой части воды при пониженном давлении (6—8 *мм рт. ст.*) в тщательно промытой аппаратуре для вакуум-разгонки, снабженной ректификационной колонной длиной 50 *см*.

Содержание перекиси определяется по методу, приведенному в учебнике технического анализа[1].

Другие методы получения

Описанный выше метод был разработан Пехманом[2] и приводится также в учебнике Фогля[3]. Перекись бензоила можно получить из хлористого бензоила и перекиси натрия в безводном толуоле[4, 5]. Общие сведения по синтезу и свойствам перекисей приведены в монографиях Тобольского[6], Маху[7] и энциклопедии Кирка—Отмера[8].

Литература

1. Сб. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, т. III, PWT, Warszawa, 1955, str., 380.
2. Pechman H., Vanino L., Ber., **27**, 1511 (1894).
3. Vogel A. I., Practical Organic Chemistry, Longsmanns-Green Co., London, 1954, p. 765.
4. Gambarian S., Ber., **42**, 4004 (1909).
5. Swain G. C., Stechmayer W. H., Clarke J. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5427 (1950).
6. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., Organic Peroxides, Interscience Publ. Inc., New York, 1954.
7. Machu N., Das Wasserstoffsuperoxyd und die Perverbindungen, Springer Verlag, Wien, 1951.
8. Kirk R. E., Othmer D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publ. Inc., v. 10, p. 58.

18. Винилиденхлорид

А. 1,1,2-Трихлорэтан

$$\underset{99,0}{CH_2Cl{-}CH_2Cl} + Cl_2 \longrightarrow \underset{133,4}{CHCl_2{-}CH_2Cl} + HCl$$

Реактивы

1,2-Дихлорэтан, техн.	1 *л*
Хлор из баллона	
Серная кислота, техн.	
Едкий натр, техн.	
Тиосульфат, техн.	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая (см. прим. 1) . .	емк. 2 *л*
Барботер Шотта	
Термометр	0—100 °С
Склянки промывные, 3 шт.	
Прибор для разгонки при атмосферном давлении	

В трехгорлую колбу (см. прим. 1), снабженную обратным холодильником, термометром и барботером, помещают 1 *л* свежеперегнанного 1,2-дихлорэтана, предварительно высушенного безводным хлористым кальцием. Содержимое колбы нагревают до 55—60 °С и пропускают хлор (см. прим. 2) из баллона через промывную склянку с серной кислотой. Скорость пропускания хлора необходимо регулировать так, чтобы температура в колбе поддерживалась в пределах 67—70 °С (см. прим. 3). Выходящие из холодильника газы после прохождения через две промывные склянки, из которых первая содержит 20%-ный раствор едкого натра, вторая — 10%-ный раствор тиосульфата, направляют в вытяжной шкаф. По истечении 6 *ч* от начала реакции

(см. прим. 3) подачу хлора прекращают и содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры.

Полученную смесь хлорпроизводных этана (см. прим. 4) разгоняют, собирая фракцию, кипящую при 112,5—114,5 °С.

Выход реакции превышает 50% от теоретического в пересчете на 1,2-дихлорэтан. Температура кипения чистого продукта 113,5 °С.

Примечания. 1. Стекло, из которого изготовлена колба, должно пропускать ультрафиолетовые лучи.

2. Во время пропускания хлора необходимо облучать колбу ртутной лампой или непосредственно солнечными лучами. Самым удобным является обогрев колбы при помощи инфракрасного излучателя.

3. Реакция хлорирования является экзотермической, однако самопроизвольное повышение температуры жидкости наступает только после поглощения определенного количества хлора. Температуру реакции можно регулировать скоростью пропускания хлора и, кроме того, нагреванием или охлаждением колбы.

4. Кроме главного продукта реакции (темп. кип. 113,5 °С), смесь содержит следующие вещества: 1,2-дихлорэтан (темп. кип. 89,5 °С); 1,1,1-трихлорэтан (темп. кип. 74,1 °С); 1,1,1,2-тетрахлорэтан (темп. кип. 125,2 °С) и 1,1,2,2,-тетрахлорэтан (темп. кип. 146,2 °С).

Б. Получение винилиденхлорида

$$\underset{133,4}{CHCl_2—CH_2Cl} + NaOH \longrightarrow \underset{96,9}{CCl_2{=}CH_2} + NaCl + H_2O$$

Реактивы

1,1,2-Трихлорэтан (темп. кип. 113—114 °С)	100 *г*
Едкий натр, х. ч., 10%-ный водный раствор	300 *мл*
Азот из баллона	
Раствор для поглощения кислорода (см. прим. 1)	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Мешалка с ртутным затвором	
Форштос двурогий	
Воронка капельная	
Холодильник обратный с 6 шариками	
Спиральный холодильник	
Приемники, 2 шт.	
Баня с охлаждающей смесью	
Склянка для поглощения кислорода	

В круглодонную трехгорлую колбу, помещенную в водяную баню и снабженную термометром, механической мешалкой с ртутным затвором, трубкой, подводящей азот, и двурогим форштосом с капельной воронкой и шариковым холодильником, вводят 300 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. На выходе из обратного холодильника помещают термометр и трубку, отводящую газообразные продукты реакции в спиральный холодильник (охлаждаемый водой) и затем в два соединенных последовательно приемника, помещенных в охлаждающую смесь; температура смеси —15 °С (см. прим. 2).

Собранную по описанию аппаратуру промывают (при включенной мешалке) азотом, проходящим из баллона через склянку, заполненную раствором, абсорбирующим кислород (см. прим. 1). Одновременно водяную баню нагревают до 50 °С. По достижении 50 °С и уменьшении струи проходящего азота прикапывают 100 *г* (0,75 *моль*) свежеперегнанного трихлорэтана сначала быстро (можно сразу ввести около 1/4 всего количества), а потом с такой скоростью, чтобы поддержать равномерное течение начавшейся реакции. За реакцией можно наблюдать по пузырькам выделяющегося винилиденхлорида. В конце процесса, продолжающегося в общей сложности 4 *ч*, температуру в колбе повышают до 70 °С (см. прим. 3). Полученный винилиденхлорид разгоняют при атмосферном давлении в атмосфере азота (см. прим. 4), собирая фракцию, кипящую при 31—32 °С.

Выход составляет 58 *г* (86% от теоретического в пересчете на 1,1,2-трихлорэтан). Мономер можно хранить в темноте даже без ингибитора (см. прим. 5).

Примечания. 1. Для этой цели можно применить раствор 20 *г* KOH в 100 *мл* воды, содержащий 2 *г* натриевой соли β-антрахинонсульфокислоты и 15 *г* технического тиосульфата натрия.

2. Аппаратура должна быть герметична, так как винилиденхлорид горюч; в смеси с воздухом дает взрывоопасные смеси. Из второго приемника надо вывести трубку в вентиляционную систему.

3. Получение продукта, не содержащего воды и других загрязнений, обусловливается невысокой температурой в верхней части дефлегматора (шарикового холодильника), которую во время реакции следует поддерживать равной 32—35 °С. При соответствующей скорости прибавления трихлорэтана и температуре водяной бани достаточно охлаждения воздухом, и только в конце процесса следует ввести в рубашку холодильника холодную воду. Значительно более удобным является применение водяного термостата (35 °С) с принудительной циркуляцией воды.

4. Для разгонки можно применять ту же аппаратуру или заменить трехгорлую колбу круглодонной колбой без мешалки, капельной воронки и двурогого форштоса. На производстве, кроме ректификации, поочередно промывают продукт водными растворами сернокислого железа (двухвалентного), серной кислоты и едкого натра. После высушивания мономер пропускают через колонки, наполненные силикагелем[1]. Все операции проводят в атмосфере азота вследствие возможности окисления винилиденхлорида с образованием фосгена. В лабораторном масштабе можно получить винилиденхлорид в атмосфере воздуха как по описанному выше методу, так и по реакции 1,1,2-трихлорэтана со спиртовым раствором едкого кали[2].

5. На солнечном свету уже через несколько минут мономер полимеризуется. Если винилиденхлорид необходимо хранить в течение длительного времени, его следует стабилизировать гидрохиноном (1%) и держать в прохладном месте (—10 °С) в темноте.

Другие методы получения

Винилиденхлорид получают из 1,1,2-трихлорэтана под действием спиртового раствора едкого кали[2], спиртового или вод-

ного раствора аммиака[3], водного раствора иодноватистой кислоты или гидроокиси кальция[1, 4].

Литература

1. BIOS Fin. Rep., 1478.
2. D'Alelio G. F., Kunststoff-Praktikum, C. Hanser Verlag, München, 1952, S. 110.
3. Huntress E. H., Organic Chlorine Compounds, J. Wiley, London, 1948, p. 520
4. BIOS Fin. Rep., 734.

19. Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)

А. $2CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl + CH_2Cl{-}CHCl{-}CH{=}CH_2$

2·54,1 → 2·125,0

Б. $CH_2Cl{-}CHCl{-}CH{=}CH_2 + KOH \longrightarrow CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2 + KCl + H_2O$

125,0 → 88,5

Реактивы

Бутадиен-1,3, техн.	
Хлор, техн., из баллона	
Едкий натр, техн., 10%-ный раствор	250 *мл*
Этиловый спирт	82 *мл* (65 *г*)
Едкое кали	60 *г*
Гидрохинон	0,5 *г*
Пирогаллол	0,5 *г*

Аппаратура

Прибор для хлорирования
Прибор для разгонки при пониженном давлении
Прибор для синтеза хлоропрена

1. Прибор для хлорирования газообразного бутадиена (рис. 43) состоит из круглодонной колбы *1* (см. прим. 1) емкостью 5 *л*, снабженной боковыми тубусами, расположенными под углом 60° друг к другу, через которые проходят трубки для подвода газообразного сырья. Эти трубки выгнуты на концах так, что угол между ними составляет 90°. Расстояние между выходными отверстиями трубок должно равняться 10 *мм*, и находиться они должны на высоте $^1/_6$ диаметра колбы, считая от оси. Эти размеры являются самыми выгодными для получения максимального выхода продукта при хлорировании. Колбу для хлорирования соединяют с длинным шариковым холодильником *2* (по крайней мере с 10 шариками), соединенным с перегонной колбой емкостью 500 *мл*, являющейся приемником *3*. Боковую трубку *4* приемника соединяют с промывными склянками (одной или двумя), содержащими 10%-ный раствор едкого натра для поглощения небольших количеств хлористого водорода, выделяющегося в качестве побочного продукта при хлорировании. Хлористый водород можно вывести непосредственно в вытяжной шкаф. Газообразное сырье (бутадиен и хлор) дозируют с помощью ротаметров *5* (см. прим. 2).

2. Аппаратура для выделения 1,2- и 1,4-хлорбутенов является типичной аппаратурой для разгонки, соединенной с ректификационной колонной, наполненной кольцами Рашига, длина которой соответствует 5—10 теоретическим тарелкам. Головка колонны должна обеспечивать регулировку флегмы от 1 : 1 до 1 : 15. Аппарат снабжается съемными приемниками для отбора любого количества фракции при пониженном давлении. Перегонная колба имеет емкость 3—5 *л*. Прибор соединен со стеклянным или винипластовым водяным насосом (см. прим. 3). Отдельные части аппаратуры соединены между собой на шлифах.

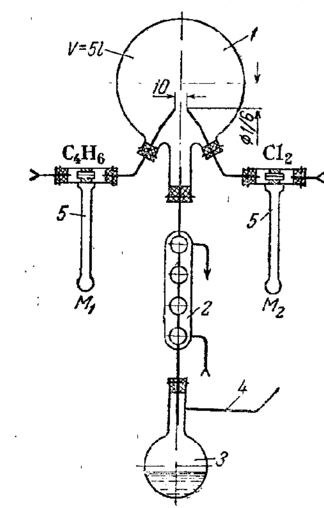


Рис. 43. Аппаратура для хлорирования газообразного бутадиена.

3. Аппаратура для синтеза хлоропрена состоит из круглодонной трехгорлой колбы емкостью 750 *мл*, снабженной герметичной гидравлической пропеллерной мешалкой (100 *об/мин*). В одном из боковых отверстий колбы помещают обратный холодильник длиной по крайней мере 60 *см*, через который пропускают воду с температурой 60—65 °С. Обратный холодильник соединяют с холодильником Либиха длиной не менее 100 *см*, охлаждаемым холодной водой (5—10 °С), и приемником, погруженным в лед. В другое отверстие вставляют термометр 0—100 °С так, чтобы шарик со ртутью был погружен в реакционную массу. В то же отверстие помещают капельную воронку емкостью 100 *мл* с делениями по 5 *мл*.

А. Хлорбутены

В колбу вводят газообразный бутадиен (см. прим. 4) со скоростью 1,25 *моль/ч* (67,5 *г*). По истечении нескольких минут, т. е. после того как воздух полностью вытеснен из аппарата (см. прим. 5), начинают подачу газообразного хлора со скоростью 1,52 *моль/ч* (108,0 *г*, 121,5% от теоретического количества).

Реакция протекает настолько быстро, что температура колбы (60—75 °С) удерживается все время на одном уровне; при этом содержимое колбы остается бесцветным. В приемник *3* из холодильника *2* стекает бесцветный продукт хлорирования. Выделяющийся в небольшом количестве газообразный хлористый водород поглощается в промывной склянке 10%-ным раствором едкого натра.

Выход сырого продукта хлорирования составляет 165—175 *г/ч* (см. прим. 6).

Сырой продукт, содержащий небольшое количество растворенного, непрореагировавшего бутадиена и хлористого водорода, нагревают в течение 1 *ч* при непрерывном перемешивании в аппаратуре для синтеза хлоропрена с целью удаления растворенных газов (см. прим. 7). Затем освобожденный от газов сырой продукт разгоняют в описанной перегонной аппаратуре при 40—44 *мм рт. ст.* (см. прим. 8).

Головка кипит при 40 °С/40 *мм рт. ст.*; фракция, содержащая 1,2-дихлорбутен-3, кипит при 40—45 °С/40 *мм рт. ст.*; фракция, содержащая 1,4-дихлорбутен-2, кипит при 70—76 °С/40 *мм рт. ст.*; остаток после охлаждения кристаллизуется в течение нескольких дней (выделяет 1,2,3,4-тетрахлорбутан).

Выход составляет 185—208 *г* (80—90% от теоретического) дихлорбутенов на 100 *г* исходного бутадиена (см. прим. 6); из них 102—104 *г* (55% смеси) 1,4-дихлорбутена-2 и 74—93 *г* 1,2-дихлорбутена-3 (см. прим. 9).

Если ректификационная колонна достаточно эффективна, то сырой ректификат можно применить для последующей операции—синтеза хлоропрена. Выкристаллизовавшийся 1,2,3,4-тетрахлорбутан можно после отфильтровывания от остатка очистить перекристаллизацией из хлороформа и получить продукт с темп. пл. 72—73 °С.

Выходы переменные (см. прим. 13).

Б. Хлоропрен

К 65 *г* (82 *мл*, 1,4 *моль*) 96%-ного этанола при перемешивании добавляют 60 *г* (1,07 *моль*) порошкообразного едкого кали (см. прим. 10). Когда смесь примет вид однородной взвеси, при 35 °С приливают в течение 2 *мин* 125 *г* (109 *мл*, 1,00 *моль*) 1,2-дихлорбутена-3. По истечении 4—6 *мин* температура смеси быстро повышается до 75 °С вследствие бурной самопроизвольной реакции. Реактор нагревают на водяной бане при 70 °С так, чтобы температура реакционной смеси в течение 3 *мин* достигла 85 °С. При этой температуре смесь выдерживают 30 *мин* (см. прим. 11). Образующийся хлоропрен вместе с некоторым

количеством спирта отгоняется в приемник, в который предварительно добавляют 0,5 *г* гидрохинона.

Полученный сырой дистиллят повторно разгоняют на короткой колонне, заполненной стеклянными кольцами диаметром 4—5 *мм* (диаметр колонны 20—30 *мм*, длина 100—150 *мм*), собирая фракцию, кипящую при атмосферном давлении при 58—62 °С, в приемник, содержащий 0,5 *г* пирогаллола.

В перегонной колбе остаются остаток этанола и в небольших количествах непрореагировавший 1,2-дихлорбутен-3. Добавочные количества 1,2-дихлорбутена-3 можно получить из оставшегося в реакционной колбе продукта растворением едкого кали в 500—800 *мл* воды и разделением в делительной воронке. После разгонки регенерированный 1,2-дихлорбутен-3 может быть повторно использован для синтеза хлоропрена. Выход хлоропрена составляет 46—49 *г* (52—59% от теоретического) на 125 *г* (1 *моль*) 1,2-дихлорбутена-3 (см. прим. 12 и 13).

Примечания. 1. Если колба для хлорирования выполнена из стекла пирекс или увиолевого стекла, то хлорирование можно проводить при облучении длинными ультрафиолетовыми лучами. Для хлорирования бутадиена по описанному методу это не имеет большого значения, но очень важно в случае других подобных реакций, проводимых в газовой фазе.

2. Диаметры капилляров подбирают экспериментально для заданных расходов газа. Длина капилляров должна равняться 25 *мм*. Между объемом v_{pT} (при давлении p, измеренном перед капилляром, и при абсолютной температуре T) и высотой жидкости в манометре в *мм рт. ст.* существует следующая зависимость:

$$v_{pT} = K\sqrt{H}$$

где K—«постоянная» капилляра, характерная для данного газа;
H—высота манометрической трубки (расходомера).

Эта зависимость в логарифмических координатах представляет собой прямую линию, так что прибор можно калибровать, определяя только две экспериментальные точки.

Расходомер такого типа можно калибровать при помощи другого газа (например, воздуха) и пересчитать на любой газ, применяя следующее уравнение:

$$K_г = \frac{K_в \sqrt{\gamma_в}}{\sqrt{\gamma_г}}$$

где $K_г$ и $K_в$—«постоянные» капилляра для газа и воздуха;
$\gamma_г$ и $\gamma_в$—плотность воздуха и газа при одинаковой температуре T и давлении p.

3. Ввиду способности хлористого водорода корродировать металлы нельзя применять металлические водяной и масляный насосы. Очистка отходящих газов в колонке со щелочью не помогает.

4. Для синтеза можно применять технический бутадиен. В зависимости от чистоты сырья выходы продуктов хлорирования могут сильно различаться.

При применении загрязненного технического бутадиена с содержанием C_4H_6, равным 90%, не пригодного для производства каучуков, получают большие количества хлорированных побочных продуктов, что значительно увеличивает расход технического хлора. Побочные хлорированные продукты имеют температуры кипения, значительно отличающиеся от температур кипения дихлорбутенов, которые, таким образом, можно получить в чистом виде независимо от содержания бутадиена в исходном сырье.

5. Хотя присутствие воздуха при хлорировании не опасно, однако наблюдается неправильное течение процесса, и потому избегают разбавления бутадиена большими количествами других газов.

6. При хлорировании бутадиена обычно применяют небольшой избыток газообразного хлора, который хлорирует также и примеси с выделением хлористого водорода; при этом невозможно избежать хлорирования образовавшихся дихлорбутенов с получением 1,2,3,4-тетрахлорбутана.

7. Сырой продукт хлорирования даже при применении избытка хлора всегда содержит растворенные газы, хлористый водород и бутадиен, которые мешают последующей разгонке и разделению. Поэтому перед разгонкой необходимо освободить продукт от газов нагреванием в аппаратуре для получения хлоропрена (быстро) или непосредственно в перегонной аппаратуре (значительно медленнее).

8. Ректификацию необходимо проводить при возможно более низкой температуре вследствие установления равновесия между 1,4-дихлорбутеном-2 и 1,2-дихлорбутеном-3. В состоянии равновесия (при 20 °C) 70% составляет 1,4-дихлорбутен-2 и 30% 1,2-дихлорбутен-3. Добавление 1% безводного хлористого цинка каталитически влияет на скорость установления равновесия. В данном случае для получения 1,2-дихорбутена-3 необходимо соблюдать соответствующую предосторожность, чтобы не уменьшить выход изомеризацией.

9. Выход дихлорбутенов зависит от состава бутадиена, в то время как соотношение полученных изомеров—только от условий хлорирования. В данном случае смесь нестабильна и может изомеризоваться самопроизвольно (см. прим. 8).

10. Твердый едкий кали в таблетках лучше всего размолоть в порошок в машинке для кофе, собирая его в герметичную посуду. Содержание влаги в примененном KOH не должно превышать 10%.

11. Реакция начинается спустя 4—6 *мин* и протекает очень бурно. Поэтому необходимо применять реакторы достаточно больших размеров, чтобы смесь не выбросило. Бурное течение реакции заканчивается через 15—25 *мин* с момента выделения 1,2-дихлорбутена-3. При проведении реакции с большими партиями встречаются некоторые трудности, вызывающие уменьшение выхода хлоропрена.

12. При быстром и правильном проведении реакции синтеза в реакторе совершенно не должен образовываться полихлоропрен. Если, несмотря на все предосторожности, он все-таки образуется в небольших количествах (0—7 *г*), то полимер можно выделить растворением остатка в воде и фильтрованием. Следует помнить, что хлоропрен легко полимеризуется и хранение его в течение длительного времени затруднено. Переработка хлоропрена должна производиться сразу же после синтеза. Хлоропрен ядовит и при работе с ним необходимо принимать соответствующие меры предосторожности.

13. Свойства продуктов:

1,2-Дихлорбутен-3—темп. кип. 43—44 °C при 40 *мм рт ст.*; $n_D^{20}=1{,}4605$ (1,4641); $d^{16}=1{,}145$, pH=4,2.

1,4-Дихлорбутен-3—темп. кип. 75—76 °C при 40 *мм рт. ст.*; $n_D^{20}=1{,}4888$.

2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)—темп. кип. 59 °C при 760 *мм рт. ст.*; $n_D^{20}=1{,}4572$, $d^{20}=0{,}9580$.

Другие методы получения

Описанный метод применялся уже Тейлором[1], а методика образования хлоропрена из дихлорбутена была дана Пудовиком[3]. Приведенная пропись является его модификацией, разработанной автором[2] и дающей лучшие выходы и более чистый продукт[4].

Хлоропрен — очень важное сырье для синтеза хлоропренового каучука. Обычно его получают присоединением хлористого водорода к винилацетилену[5], продукту димеризации ацетилена в присутствии хлористой меди (одновалентной) как катализатора[6]. Метод получения из бутадиена в небольшом лабораторном или даже промышленном масштабе является значительно более удобным и безопасным, чем ацетиленовый метод, требующий сложной аппаратуры. Подробности по синтезу хлоропренового каучука на его основе можно найти в ряде монографий[7, 8].

Литература

1. Taylor R. F., Morey G. H., Ind. Eng. Chem., **40**, 432 (1948).
2. Rabek T. I., Sobański J., неопубликованная работа.
3. Пудовик и сотр., ЖОХ, **19**, 1179 (1949).
4. Rabek T. I., Morkowski J., неопубликованная работа.
5. Carothers et al., J. Am. Chem Soc., **53**, 4203 (1931).
6. Nieuwland J. A. et al., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4197 (1931).
7. Withby G. S., Synthetic Rubber (1955).
8. Смирнов Н. И., Синтетические каучуки, Госхимиздат, 1954.

20. Винилхлорид

А. Ацетилен

Реактивы (см. прим. 1)		Аппаратура	
Карбид кальция, техн. (см. прим. 2)	3 *кг*	Аппарат переносной для получения ацетилена или баллон с ацетиленом (см. рис. 44)	
Сиотол (торговый препарат для очистки ацетилена в аппарате и промывных склянках)	2,5—3 *кг*	Газометр из листовой стали	емк. 50—70 *л*
Серная кислота, 15%-ная	200 *г*	Склянка промывная стеклянная	емк. 500 *мл*
Серная кислота, ч., конц.	150 *г*	Колонки для очистки газов, 4 шт.	по 1,5 *л*
Двухромовокислый натрий, ч.	100 *г*	Реометр	
Пемза (или диатомовая земля)	300 *г*	Кран трехходовой	
Едкое кали, гранулированное для сушильных колонок	3 *кг*	Трубки стеклянные и краны	

Существует много типов аппаратов для получения ацетилена, различающихся по конструкции, принципу действия и назначению; описание этих аппаратов дается в специальной литературе[1, 7].

На рис. 44 приведена схема действия переносного аппарата низкого давления типа «Прогаз 1» (см. прим. 3). Один из двух выдвигающихся ящиков *11* наполняется карбидом кальция и периодически орошается водой, поступающей из сборника воды *2*. Подача воды регулируется по мере отбора газа из аппарата автоматическим погружением сифона *10*, который прикреплен к подвижному сборнику газа *1*. Образующийся ацетилен поступает в сборник *1* по трубе *9* через обратный водяной затвор *8*, где предварительно подвергается очистке. В момент открытия регулирующего вентиля *7*, соединяющего аппарат для получения ацетилена с прибором, ацетилен проходит из сборника газа *1* через выходную трубу *6* в сборник *3*, наполненный массой для очистки ацетилена («сиотол» или какая-либо другая масса), и через водяной затвор *4*. Степень открытия вентиля *7* с целью получения возможно более равномерного тока и давления ацетилена, которые зависят как от сопротивления в склянках для очистки и поглощения и в реакторе, так и от давления в аппарате для получения ацетилена, устанавливают экспериментально.

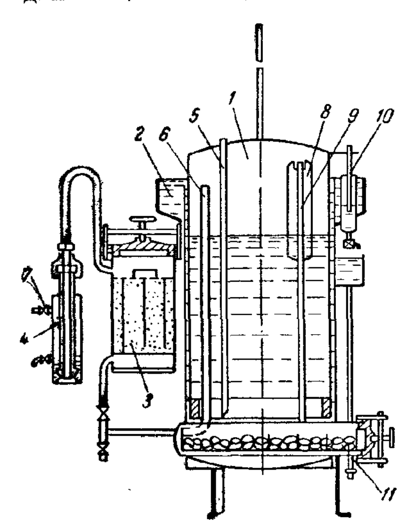


Рис. 44. Схема переносного аппарата типа «Прогаз 1» для получения ацетилена:

1—сборник газа; *2*—сборник реакционной воды; *3*—сосуд для очистки ацетилена; *4*—водяной обратный клапан; *5*—предохранительная труба; *6*—вывод ацетилена из сборника; *7*—затвор, перекрывающий поступление ацетилена в прибор; *8*—обратный клапан; *9*—вход ацетилена в сборник; *10*—сифон, регулирующий подачу воды в ящик с карбидом; *11*—ящик для карбида.

Давление в аппаратах низкого давления колеблется в пределах 200—500 *мм вод. ст.*, в аппаратах высокого давления оно в несколько раз выше.

Газ из аппарата через вентиль проходит в металлический газометр емкостью 50—70 *л*, который служит запасным сборником, частично выравнивающим давление. Газометр, снабженный водомерным стеклом, имеет в верхней части нижнего сборника два крана для подачи и отбора газа. Верхний сборник имеет постоянный по возможности высокий уровень жидкости. Уровень воды в нижнем сборнике должен составлять $^1/_5$—$^1/_4$ его высоты.

При использовании аппаратов очень низкого давления, обеспечивающих большую равномерность давления, как, например, аппарат «Прогаз 1», применение газометра не только не нужно, но и противопоказано. В этом случае газ непосредственно через регулировочный вентиль аппарата проходит в склянки и колонки для очистки.

Для очистки [1–6] ацетилен пропускают последовательно через склянку емкостью 0,5 *л* с 15%-ной серной кислотой, две колонки емкостью 1,5 *л*, из которых первая наполнена «сиотолом» — торговым препаратом для очистки ацетилена (см. прим. 4), а вторая — пемзой (или диатомовой землей), насыщенной 30 вес. ч. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 40 вес. ч. H_2O и 40 вес. ч. H_2SO_4 (прим. 5), через две колонки, наполненные гранулированным едким кали, и затем через калиброванный реометр (см. прим. 6), откуда проходит в смеситель (см. прим. 7). Перед реометром находится трехходовой кран для отбора проб ацетилена для исследования его чистоты (см. прим. 8) или для вывода газа из аппарата при вытеснении воздуха. После сборки аппаратуры сам аппарат для получения ацетилена, газометр и промывные склянки необходимо промыть ацетиленом для очистки от воздуха. То же самое следует проделать при замене склянок.

Можно воспользоваться ацетиленом из ацетиленовых баллонов. Этот ацетилен чище, чем ацетилен, полученный в аппарате, но содержит некоторое количество ацетона, которым был заполнен баллон. Для удаления ацетона в начале системы устанавливают склянку с 40%-ным раствором кислого сернистокислого натрия (вместо склянки с разбавленной серной кислотой) и затем склянку с 10%-ным едким натром для поглощения унесенного сернистого ангидрида.

Примечания. 1. Количества реактивов, необходимые для получения 1 *кг* (854 *л*) ацетилена.

2. Теоретически для получения 1 *кг* ацетилена необходимо затратить 1,02 *кг* чистого карбида. Практически же количество карбида должно быть в несколько раз больше вследствие его загрязнений, пониженной эффективности аппарата, необходимости вытеснения воздуха из аппаратуры и установления расходов. Одновременная загрузка карбида в переносный аппарат колеблется в пределах 2—10 *кг* (для описанного аппарата «Прогаз 1» 3 *кг*).

3. При работе с ацетиленом необходимо соблюдать достаточную осторожность ввиду его большой реакционной способности, горючести и склонности

его соединений к распаду. Ацетилен образует с воздухом взрывоопасную смесь в широких пределах—от 2,6 до 65 объемн. %. Ацетилениды тяжелых металлов, прежде всего меди и серебра, в сухом состоянии разлагаются со взрывом при детонации. Поэтому следует избегать использования этих металлов для изготовления деталей аппаратуры, а сплавы меди применять только при содержании меди ниже 65%. Особое внимание надо обратить на безопасное и правильное выведение смеси ацетилена и воздуха вне помещения при освобождении аппаратуры от воздуха.

4. Сиотол состоит главным образом из хлористого железа с добавками сернокислой меди и хлористой ртути, осажденных на диатомовой земле. При отсутствии сиотола колонку можно заменить двумя склянками: с раствором уксуснокислого свинца и раствором хлористой ртути, подкисленным соляной кислотой[1].

5. Навески 1 *кг* сиотола—без регенерации воздухом—хватает практически для очистки 8—10 $м^3$ ацетилена (22—28 *кг* винилхлорида). 100 *г* хромовой смеси теоретически хватает для 2—3 $м^3$ ацетилена (5,5—8,2 *кг* винилхлорида) со средним содержанием примесей. Величины эти могут, однако, колебаться в очень широких пределах, в зависимости от рода сырья и его загрязнений и от степени эффективности действия колонок и склянок для очистки. Диатомовая масса должна быть засыпана равномерно без пустот, лучше всего в несколько слоев на сетке с целью уменьшения сопротивления прохождению газа. По мере расходования массы ее цвет изменяется от темно-желтого или рыже-красного до зеленоватого. Хромовую смесь можно применять также и в жидком виде в склянке с хорошим барботированием газа; при этом сопротивление увеличивается, а время контакта уменьшается. Пемзу (диаметр кусков 3—4 *мм*) перед насыщением следует предварительно протравить горячей азотной кислотой, промыть водой, тщательно высушить и просеять от пыли.

6. Более подробные практические указания по калибровке и применению расходомеров приведены в специальной литературе[8]. Манометрическая трубка реометра заполняется не водой, а серной кислотой для облегчения сравнения с реометром для хлористого водорода.

7. В случае слишком большого сопротивления в колонках и склянках (при получении небольших количеств препарата) можно исключить склянку с разбавленной серной кислотой и даже одну колонку с едким кали и сиотолом.

8. Выходящий из трубопровода ацетилен не должен изменять окраску фильтровальной бумаги, смоченной 5%-ным раствором азотнокислого серебра, в течение 2 *сек* (чувствительность 0,005 объемн. % H_2S).

Б. Хлористый водород

Реактивы

Хлористый аммоний, прессованный в кусках (брикетированный для сварки) (см. прим. 1) . . .	4—5 *кг*
Серная кислота, техн., конц. (см. прим. 1) . .	10—12 *кг*
Серная кислота, ч., конц. (см. прим. 1)	1 *кг*
Едкий натр, техн. . . .	100 *г*

Аппаратура

Аппарат Киппа (1 или 2)	емк. 5 *л*
Колонка для очистки газов	емк. 1,5 *л*
Склянки, 2 шт.	по 500 *мл*
Склянки абсорбционные предохранительные или склянки Тищенко, 2 шт.	по 500 *мл*
Реометр	
Краны трехходовые стеклянные, 5 шт.	
Трубки стеклянные	

Хлористый водород получают в аппарате Киппа емкостью 5 *л* действием концентрированной серной кислоты на прессованный кусковой хлористый аммоний (не порошкообразный, применяемый для сварки), не содержащий азотно- и азотистокислых солей.

Перед началом синтеза аппарат освобождают от воздуха (см. прим. 2).

При получении больших количеств препарата применяют два параллельных аппарата Киппа; при этом один из них работает, а другой загружают (освобождают от воздуха). В этом случае выводы обоих аппаратов соединяют с двумя независимыми выводными трубками, из которых одна соединяется со склянками, а другая выводит воздух из свеженаполненного аппарата вне помещения или в щелочную поглотительную склянку (см. прим. 3, 4).

Хлористый водород проходит в смеситель газов через поглотительную колонку со стекловатой, затем через две склянки емкостью 0,5 *л* с концентрированной серной кислотой и через калиброванный реометр с манометрической трубкой, заполненной серной кислотой. Перед реометром помещают трехходовой кран для отбора проб хлористого водорода с целью исследования его на отсутствие воздуха (см. прим. 5) и для отвода газа на абсорбцию (см. прим. 3) при вытеснении воздуха из аппаратуры струей хлористого водорода (как правило, после включения аппарата Киппа).

Примечания. 1. Теоретически для получения 1 *кг* винилхлорида необходимо затратить 0,86 *кг* хлористого аммония. Практически же количество хлористого аммония должно быть в несколько раз больше вследствие необходимости освобождения от воздуха аппарата Киппа и других приборов. Количество хлористого аммония и серной кислоты указаны для случая совместной работы двух аппаратов Киппа.

2. Способ быстрого освобождения от воздуха (хотя при этом выплескивается небольшое количество кислоты) заключается в двух- или трехкратном быстром поднятии вверх верхнего сборника аппарата (с воронкой) и выпускании избытка газа вместе с пеной кислоты через шлиф.

3. Трубка, подводящая хлористый водород в склянку, имеет расширение (рис. 45), что предохраняет от засасывания жидкости в аппаратуру. Можно применять склянку Тищенко с вертикальной перегородкой или другие предохранительные склянки, поглощающие выводимый наружу хлористый водород.

4. В том случае, если давление хлористого водорода в аппарате Киппа слишком мало для преодоления сопротивления системы, его увеличивают следующим образом. Отверстие верхнего сборника закрывают резиновой пробкой с плотно вставленной делительной воронкой емкостью 1 *л* с трубкой такой длины, чтобы ее конец постоянно находился ниже уровня кислоты в верхнем сборнике. В делительную воронку добавляют небольшое количество серной кислоты так, чтобы трубка была все время ею заполнена.

5. Должно быть очень небольшое количество микропузырьков.

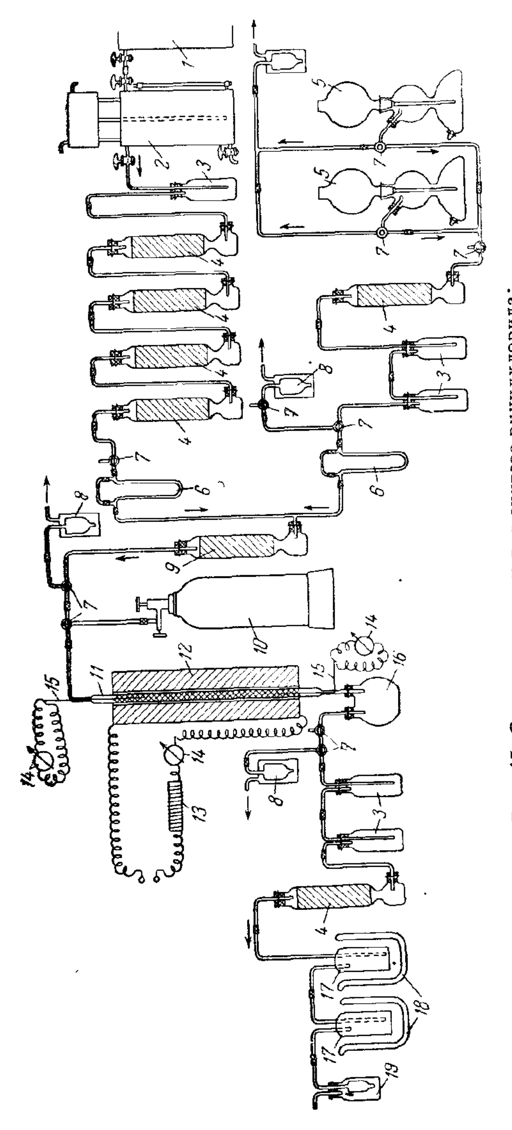


Рис. 45. Схема установки для синтеза винилхлорида:

1—аппарат для получения ацетилена; *2*—газометр; *3*—склянки для синтезируемого и реакционного газов; *4*—колонки для очистки и сушки; *5*—аппарат Киппа для получения хлористого водорода; *6*—ротаметр; *7*—трехходовые краны; *8*—поглотительные предохранительные склянки; *9*—смеситель; *10*—баллон с азотом; *11*—реактор; *12*—электропечь; *13*—реостат; *14*—гальванометр; *15*—термопара; *16*—промежуточный сборник; *17*—сборники; *18*—сосуды Дьюара; *19*—контрольная склянка.

В. Винилхлорид

$$\underset{26,0}{CH{\equiv}CH} + HCl \longrightarrow \underset{62,5}{CH_2{=}CHCl}$$

Реактивы	
Ацетилен	
Хлористый водород	
Хлорнстая ртуть	100 *г*
Активированный уголь (гранулы размером 2—3 *мм*) .	500 *мл*
Едкое кали, гранулированное	1500 *г*
Едкий натр, техн.	100 *г*
Двуокись углерода, твердая	
Метиловый спирт	
Азот из баллона	

Аппаратура	
Склянки, 2 шт.	по 500 *мл*
Колонки для очистки газов	емк. 1,5 и 2 *л*
Труба стальная	диам. 2,5 *см*, дл. 120 *см*
Колба круглодонная двугорлая	емк. 1 *л*
Сосуды Дьюара, 2 шт. .	по 1 *л*
Кольца Рашига 6×6 *мм* .	1 *л*
Склянки абсорбционные предохранительные или склянки Тищенко, 2 шт.	по 500 *мл*
Склянка контрольная . .	емк. 200 *мл*
Склянки-приемники стальные, закрывающиеся крышками	емк. 200—250 *мл*
или ампулы стеклянные	емк. 100 *мл*

Ацетилен и хлористый водород, очищенные и высушенные пропусканием через систему склянок и реометров, подаются по общему трубопроводу снизу в смеситель (в виде колонки) емкостью 2 *л*, заполненной стеклянными кольцами Рашига (см. рис. 45). Газы из смесителя поступают в реакционную печь через трубопровод с двумя трехходовыми кранами. Первый кран служит для выведения смеси газов при установлении тока в реометрах или при временных перерывах в работе реактора в щелочную склянку, поглощающую хлористый водород, и далее наружу (см. прим. 1). Второй подводит из баллона азот, необходимый для вытеснения воздуха из реактора перед началом синтеза. Скорость прохождения газов начинают регулировать после включения смесителя. Для ацетилена эта скорость должна равняться 8,5—9,5 *л/ч*, а для хлористого водорода примерно на 10% больше (так, чтобы смесь газов для синтеза имела постоянно этот избыток хлористого водорода).

Реактором служит стальная труба длиной 120 *см*, внутренним диаметром 2,5 *см*, наполненная слоем катализатора высотой 100 *см*. Труба помещается в трубчатую реакционную печь или снабжается изолированной электрической обогревательной рубашкой (см. прим. 2). При помощи переходных муфт реактор соединяется с трубопроводами, подводящими и отводящими газ. В ходе синтеза следует предусмотреть регулировку

обогрева, который по мере протекания реакции необходимо иногда значительно уменьшить или даже вовсе отключить, чтобы поддержать температуру экзотермической реакции на определенном уровне. Температуру измеряют в слое катализатора на расстоянии 1/4 длины от обоих концов заполнения двумя термопарами.

В качестве катализатора применяется активированный уголь, на котором путем насыщения горячим раствором с последующим высушиванием осаждают 10% хлористой ртути (см. прим. 3). До введения в реактор катализатор должен быть тщательно высушен.

При пуске реактор промывают в холодном состоянии сначала азотом из баллона для вытеснения воздуха, а затем постепенно нагревают в течение 2—3 *ч* до 120—140 °С для его высушивания в струе азота (см. прим. 4). Далее пропускание азота прекращают и вводят в реактор смесь газов с отрегулированными расходами.

Выходящие снизу реактора газы проходят через пустую двугорлую колбу емкостью 1 *л*, служащую предохранителем и холодильником (иногда охлаждаемую извне водой), в которую стекает во время длительного синтеза немного темной маслянистой жидкости, затем поочередно через склянку емкостью 0,5 *л* с водой и склянку с 20%-ным раствором $NaOH$ и осушительную колонну емкостью 1,5 *л* с твердым едким кали. Освобожденные от избытка хлористого водорода и высушенные газы проходят поочередно через два приемника (см. прим. 5), помещенные в сосуды Дьюара (температура —50 °С), и затем через маленькую склянку с серной кислотой, служащую для контроля сжижения винилхлорида и количества проходящего непрореагировавшего ацетилена (см. прим. 6). Помещенный за колбой трехходовой кран позволяет отбирать пробы газа для анализа или отводить его в поглотительную склянку со щелочью (см. прим. 1), либо наружу во время замены склянок и сборников или при холостой работе печи.

В качестве приемников и одновременно тары для хранения лучше всего применять стальные сборники емкостью 200 *мл* с подводящей трубкой, доходящей до дна, и второй отводящей, расположенной вверху сборника. Обе трубки, согнутые на концах под прямым углом, закрываются пробками с внутренней резьбой и свинцовой прокладкой. При их отсутствии применяют стеклянные ампулы, которые после наполнения запаивают в пламени стеклодувной горелки (см. прим. 7).

При соответствующей чистоте реакционных газов и соблюдении остальных условий синтеза катализатор может работать несколько недель и более, причем по мере уменьшения его

активности необходимо постепенно повышать температуру (до 190 °С).

Общий выход в пересчете на ацетилен колеблется в пределах 75—90% (см. прим. 8). При описанных размерах реактора и расходах газа производительность установки в установившемся режиме работы печи составляет 18—20 *г/ч* винилхлорида.

При перерывах в работе печь охлаждают в струе азота и оставляют заполненной азотом. После перерыва начинают повторное пропускание азота и медленный подогрев.

Выход рассчитывают по массе сырого винилхлорида и количеству литров пропущенного ацетилена после приведения этих величин к нормальным условиям (1 *л* ацетилена весит 1,171 *г*). Для этого время от времени измеряют среднюю температуру окружающей среды и давление ацетилена перед смесителем при помощи дифференциального водяного манометра, включенного через трехходовой кран в линию подачи ацетилена.

Полученный сырой винилхлорид разгоняют для очистки от остатков ацетилена и небольших количеств фракций, кипящих при более высокой температуре. Температура кипения винилхлорида —13,9 °С.

Примечания. 1. См. прим. 3 при получении ацетилена (см. стр. 103) и прим. 3 при получении хлористого водорода (стр. 105).

2. Соответствующие указания приведены в специальной литературе[8].

3. Контроль осажденного количества хлористой ртути проводят весовым методом (после сушки) или аналитически.

4. Время и скорость подогрева зависят от степени предварительного высушивания катализатора перед загрузкой в печь.

5. Удобнее всего пользоваться смесью твердой двуокиси углерода и метанола или этанола.

6. Часть непрореагировавшего ацетилена растворяется в сжиженном винилхлориде.

7. Следует соблюдать осторожность. Винилхлорид является летучим и горючим газом.

8. По литературным данным[9-11], выход винилхлорида на большом заводском оборудовании составляет свыше 96%. Для того чтобы получить удовлетворительный выход в лаборатории, необходимо тщательно высушить и удалить остаток воздуха из реакционных газов и катализатора.

Другие методы получения

Винилхлорид можно получить дегидрохлорированием дихлорэтана путем прикапывания последнего к раствору едкого натра в нагретом метаноле[12-14]. Приведено подробное лабораторное описание[15]. В технике применяют каталитическое термическое отщепление хлористого водорода[16-20] с добавлением органических акцепторов хлористого водорода[21].

Большое техническое и лабораторное значение имеют методы присоединения газообразного хлористого водорода к ацетилену с применением твердых катализаторов, главным образом солей ртути[9–11, 22]. Подробный обзор литературы приводит Кайнер[23].

Меньшее распространение получил метод каталитического присоединения хлористого водорода к ацетилену в жидкой фазе на ртутных[24–27] или медных[28] катализаторах.

Литература

1. Vogel J. H., Das Azetylen, O. Spamer, Berlin, 1911.
2. Nieuwland J., Vogt R., The Chemistry of Acetylene, 1945 (разд. I, 4, 10).
3. Blout E. R., Mark H., Monomers, New York, 1951 (разд. Vinyl Acetate, Laboratory Synthesis).
4. Берлин А. А., Техника лабораторной работы в органической химии, Госхимиздат, 1952, (раздел. XII).
5. Vanino L., Handbuch der präparativen Chemie, F. Enke, Stuttgart, 1925, Bd. I., S. 517.
6. Ullman F., Enzyklopädie der technischen Chemie, Aufl. 3, Urban u. Schwarzenberg, Wien, 1953, Bd. III, Azetylen.
7. Katalog Gazów Technicznych, Katowice, 1956.
8. Чмутов К. В., Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948 (гл. I, стр. 9—30 и гл. VII).
9. CIOS, Item № 22, File № XXVIII-29—Chemicals made at Schkopau works.
10. CIOS, Technical Report on the Manufacture of Thermoplastics in Plants of the I. G. Farbenindustrie AG in Germany, 1946.
11. CIOS, Item № 22, File № XXVII-51; Manufacture of Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride, I. G. Farbenindustrie Schkopau, File № XXVI-52; Manufacture and Fabrication of Polyvinyl Chloride, I. G. Farbenindustrie, Bitterfeld, Final Rep. № 862, Final. Rep. № 104.
12. Остромысленский И., ЖРФХО, 48, 1143 (1916).
13. Koll R. J., пат. США 2539307.
14. Baxter G. E., пат. США 2541022.
15. Блаут Е., Хохенштейн В., Марк Г., Мономеры, т. I, Издатинлит, 1951.
16. Biltz H., Ber., 35, 3524 (1902).
17. Senderens J. B., Bull. Soc. chim. France, 4, [3], 828 (1908).
18. Baxter D., Edwards W., Winter R., англ. пат. 363009.
19. Cheney H. A., пат. США 2569923.
20. Суров А., Борисов, ПОХ, 7, 660 (1940).
21. Фр. пат. 805563.
22. Klatte F., герм. пат. 278249.
23. Kainer F., Polywinylchlorid und Mischpolymerisate, Springer, Berlin, 1951 (разд. 1A).
24. Klatte F., герм. пат. 288584.
25. Ostromyslenski I., пат. США 1541174.
26. Beer L., Berg H., пат. США 765193.
27. Фр. пат. 899901.
28. Nieuwland J., герм. пат. 588283.

21. 2-Винилпиридин

А. 2-метилпиридин (93,1) + CH_2O ⟶ 2-(CH_2—CH_2OH)пиридин (123,2)

Б. 2-(CH_2—CH_2OH)пиридин (123,2) ⟶ 2-($CH=CH_2$)пиридин (105,2) + H_2O

Реактивы

α-Пиколин, техн.	745 *г*
Формалин, техн., 36%-ный	667 *мл* (670 *г*)
Надсернокислый калий	8 *г*
Гидрохинон	7 *г*
Тринитробензол	0,3 *г*
Хлористый натрий	85 *г*
Едкое кали	100 *г*

Аппаратура

Автоклав вращающийся, из кислотоупорной стали, емк. 1,5—2 *л*, рабочее давление до 35 *атм*, рабочая температура 220 °С	
Аппаратура для разгонки при пониженном давлении	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 200 *мл*

А. 2-(β-Оксиэтил)-пиридин

Навеску 745 *г* (780 *мл*, 8 *моль*) α-пиколина (см. прим. 1) и 667 *мл* (670 *г*, 8 *моль*) 36%-ного технического формалина с добавками 8 *г* (29,6 *ммоль*) надсернокислого калия, 2 *г* (18,2 *ммоль*) гидрохинона и 0,3 *г* (1,4 *ммоль*) 1,3,5-тринитробензола нагревают во вращающемся автоклаве из кислотоупорной стали (емкостью 1,5—2 *л*, с рабочим давлением 35 *атм* и рабочей температурой 220 °С) с максимальной скоростью до 220 °С, после чего сразу же охлаждают автоклав до 95—100 °С. Время нагревания и охлаждения автоклава не должно превышать 35—45 *мин* (см. прим. 2).

После охлаждения автоклава его содержимое переливают в круглодонную колбу емкостью 2 *л*, снабженную ректификационной колонкой эффективностью 5 теоретических тарелок и холодильником длиной 500 *мм* (см. прим. 2), и разгоняют при пониженном давлении, лучше всего при 15 *мм рт. ст.*

Собирают следующие фракции:

I. Темп. кип. 25—45 °С при 15 *мм рт. ст.* (431 *г*).
II. Темп. кип. 45—110 °С при 15 *мм рт. ст.* (166 *г*).
III. Темп. кип. 110—150 °С при 15 *мм рт. ст.* (440 *г*).

Фракция I содержит непрореагировавший пиколин. Для регенерирования пиколина к жидкости добавляют 85 *г* измельченного хлористого натрия. По истечении некоторого времени после растворения соли из раствора выделяется 196 *г* (205 *мл*, 2,1 *моль*) пиколина, что составляет 26—27% от количества, взятого для реакции. Пиколин можно использовать для следующей загрузки.

Фракцию II подвергают повторной фракционной разгонке в той же аппаратуре. При этом получают следующие фракции:

I′. α-Пиколин с темп. кип. 30—55 °С при 18 *мм рт. ст.*, около 75 *г* (79 *мл*, 0,8 *моль*), что составляет 10% от количества, взятого первоначально; этот пиколин можно соединить с пиколином из I фракции.

II′. Сырой 2-винилпиридин с темп. кип. 55—60 °С при 18 *мм рт. ст.*, около 5 *г* (47 *моль*), который прибавляют к сырому продукту при получении 2-винилпиридина.

III′. 2-(β-Оксиэтил)-пиридин с темп. кип. 110—115 °С при 18 *мм рт. ст.*, 13 *г* (195 *ммоль*), который добавляют к III фракции от первой разгонки.

Фракцию III разгоняют при пониженном давлении на той же колонке. Получают чистый 2-(β-оксиэтил)-пиридин в количестве 442 *г* (3,6 *моль*) с темп. кип. 110—113 °С при 12 *мм рт. ст.*

Выход составляет 45% от теоретического, считая на исходный пиколин. С учетом регенерированного пиколина, который может быть повторно применен, выход составляет 440—445 *г*, или 70—72% от теоретического.

Б. 2-Винилпиридин

В трехгорлую колбу, использованную для разгонки 2-(β-оксиэтил)-пиридина (пропись А), вносят 442 *г* (3,6 *моль*) 2-(β-оксиэтил)-пиридина, 50 *г* (0,9 *моль*) порошкообразного чистого едкого кали и 5 *г* (45 *ммоль*) гидрохинона (см. прим. 4). Жидкость разгоняют при 130 °С (термометр погружен в жидкость). В сборник отгоняется смесь 2-винилпиридина и воды. По мере уменьшения скорости отгонки температуру в перегонной колбе постепенно увеличивают до 190 °С. После окончания разгонки в сборник добавляют 0,4 *г* гидрохинона (3,6 *ммоль*) и 50 *г* (0,9 *моль*) гранулированного едкого кали и оставляют в течение 2 *ч*. Образуются два слоя жидкости: верхний, содержащий 2-винилпиридин, и нижний — насыщенный раствор едкого кали с нерастворенными гранулами КОН. Выделенный продукт разгоняют при пониженном давлении на использованном ранее приборе для разгонки. 2-Винилпиридин (см. прим. 5) кипит при 60—61 °С и 20 *мм рт. ст.*

Выход составляет 355 *г* (356 *мл*, 3,37 *моль*), или 94% от теоретического, считая на 2-(β-оксиэтил)-пиридин.

Выход, рассчитанный на исходный пиколин, составляет 42% от теоретического. Включая 57 *г* (0,54 *моль*) 2-винилпиридина, содержащегося во II фракции, выход составляет 412 *г* (415 *мл*, 3,9 *моль*), или 49% от теоретического в пересчете на пиколин; с учетом регенерированного пиколина выход составляет 77% от теоретического.

Примечания: 1. Технический пиколин содержит изомер α-пиколина (темп. кип. 129,4 °С) и небольшое количество изомера γ-пиколина (темп. кип. 144,2 °С). Оба изомера дают соответствующие винилпиридины.

2. Быстрый обогрев автоклава и быстрое охлаждение влияют на выход 2-(β-оксиэтил)-пиридина. При увеличении времени реакции выход понижается. Поэтому автоклавы, обогреваемые газовыми горелками, удобнее нагреваемых электрически. Можно применять вращающийся автоклав вместо автоклава с мешалкой.

3. Конструкция ректификационной колонны произвольная. Чем выше эффективность колонны, тем больше выход. Продукт для дальнейшей переработки должен быть чистым, в противном случае образуется много смолы.

4. Добавление гидрохинона предотвращает нежелательную полимеризацию 2-винилпиридина, образующегося при обезвоживании. Разгонку следует проводить очень быстро, так как это влияет на выход.

5. Свойства 2-винилпиридина:

темп. кип. 60 °С при 17 *мм рт. ст.*, 79—82 °С при 29 *мм рт. ст.*, 158—160 °С при 760 *мм рт. ст.*:

$d^0 = 0{,}9985$, $d^{31} = 0{,}9661$;

$n_D^{20} = 1{,}5495$, $n_D^{20} = 1{,}5442$.

Другие методы получения

2-Винилпиридин можно получить из 2-пиколина через 2-(β-оксиэтил)-пиридин путем обезвоживания последнего твердым КОН, концентрированными серной и соляной кислотами и ледяной уксусной кислотой. Кроме того, 2-винилпиридин можно получить действием щелочного раствора на β-бром-(β-пиридин)-изопропионовую кислоту или на β-окси-(β-пиридин)-изопропионовую кислоту либо действием ацетилена на пиридин в присутствии нафтената цинка в качестве катализатора.

Литература

1. Reilly Tar and Chemical Corp., 2-Vinylpyridine Prospectus Monomers: Vinylpyridine—Interscience Publ., New York, 1951.
2. Profft E., Chem. Technik, 7, 511 (1955).
3. Chrzczonowicz S., Michalski J., Studniarski K., Zajac H., польск. пат. 42386.
4. Katchalsky A. et al., J. Polymer Sci., 23, 955 (1957).

22. Ацетонциангидрин (нитрил α-оксиизомасляной кислоты)

$$(CH_3)_2CO + HCN \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

58,1 85,1

Реактивы		Аппаратура	
Ацетон (см. прим. 1), темп. кип. 56—58 °С	116 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Цианистый водород (см. прим. 2), ч., безводный	54 *г*	Холодильник обратный	
Углекислый калий, раствор 0,2 *г* в 2 *мл* воды (см. прим. 3)		Воронка капельная	
Серная кислота, конц.	1 *г*	Баня с охладительной смесью	
		Термометр	

В круглодонную трехгорлую колбу, помещенную в охлаждающую смесь (—15 °С), снабженную маленькой капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, наливают 116 *г* (2 *моль*) ацетона. Содержимое колбы охлаждают до +5 °С и затем вводят 54 *г* (2 *моль*) жидкого безводного цианистого водорода.

Приготовленную таким образом смесь охлаждают до 0 °С, после чего в реактор из воронки быстро вливают 1 *мл* раствора K_2CO_3. По истечении некоторого времени температура внутри колбы быстро повышается, вследствие чего реакционная жидкость закипает (см. прим. 4). На этой стадии температура смеси достигает 50 или даже 70 °С, но по прошествии нескольких минут начинает медленно понижаться, что свидетельствует о приближении окончания процесса. Охлажденный ацетонциангидрин (0 °С) подкисляют несколькими каплями концентрированной серной кислоты до кислой реакции по лакмусовой бумажке. Прозрачную, слегка желтоватую жидкость подвергают фракционной разгонке при пониженном давлении (темп. кип. 75—76 °С при 12 *мм рт. ст.*, $n_D^{20}=1{,}4005$).

Выход чистого ацетонциангидрина составляет 144 *г* (1,7 *моль*) (85% от теоретического).

Темп. кип. 75—76 °С при 12 *мм рт. ст.*, $n_D^{20}=1{,}4005$.

Примечания: 1. Чистоту ацетона проверяют по рекомендациям, приведенным в учебнике «Анализ органических продуктов»[1]. При необходимости можно разогнать технический ацетон над безводным углекислым калием, собирая фракцию, кипящую при температуре 56—58 °С.

2. Безводную цианистоводородную кислоту лучше всего получать из железистосинеродистого калия[2] или цианистого калия[3]. При этом следует помнить, что цианистоводородная кислота отличается очень сильной токсичностью, горючестью и дает с воздухом взрывоопасные смеси. Полученную цианистоводородную кислоту можно хранить над безводным хлористым кальцием в бутылке из иенского стекла с тщательно пришлифованной пробкой. Цианистоводородную кислоту хранят в холодном, темном месте при 0 °С, но не ниже —10 °С, так как она может замерзнуть. Под влиянием ионов ОН цианистоводородная кислота может полимеризоваться со взрывом, поэтому надо следить, чтобы в нее не попали влага или следы щелочи.

3. В больших масштабах желательно применять более слабые катализаторы, например углекислый натрий. Количество катализатора зависит прежде всего от того, какую цианистоводородную кислоту применяют для реакции, чистую или техническую, чаще всего стабилизованную минеральными кислотами.

4. Необходимо предусмотреть интенсивное охлаждение колбы и обеспечить эффективное действие обратного холодильника, так как в противном случае пары цианистоводородной кислоты могут улетать из аппаратуры. Поэтому надо работать в хорошо действующем вытяжном шкафу.

Другие методы получения

Ацетонциангидрин получают из диметилкетона и безводной цианистоводородной кислоты в присутствии щелочных катализаторов (K_2CO_3)[4]. Его можно также получать из ацетона, кислого сернистокислого натрия и насыщенного раствора цианистоводородной кислоты[5] или из водной смеси ацетона с цианистым натрием и 50%-ной серной кислотой[6].

Литература

1. Сборник Analiza produktów organicznych, t. V, PWT, Warszawa, 1957, str. 170.
2. Gattermann L., Ann., 357, 318 (1907).
3. Ziegler K., Ber., 54, 110 (1921).
4. Ultee A. J., Ber., 39, 1865 (1906).
5. Bucherer H., Grolee A., Ber., 39, 1224 (1906).
6. Cox R. F. B., Stormont R. T., Organic Syntheses, v. II, J. Wiley, New York, 1947, v. II, p. 7.

23. Акрилонитрил

А. $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + HCN \longrightarrow CH_2OH—CH_2—CN$

44,0 71,1

Б. $CH_2OH—CH_2—CN \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2{=}CH—CN + H_2O$

71,1 53,1

Реактивы	
Цианистоводородная кислота	108 *г*
Окись этилена	176 *г*
Диэтиламин, ч.	0,3 *г*
Едкий натр, 2%-ный раствор	0,5 *г*
Серная кислота, ч., конц.	1,5 *г*
Серная кислота, 5%-ная	
Азот из баллона	
Хлористый натрий	
Лед	
Окись алюминия или диатомовая земля (см. прим. 1)	
Углекислый калий, ч., безводный	
Сернокислый натрий, ч.	

Аппаратура	
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Колба круглодонная с боковым тубусом	емк. 150 *мл*
Колбы конические	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Термометры от —20 до +100 °С, 2 шт.	
Термометры до 250 °С и до 350 °С, 2 шт.	
Холодильник спиральный, охлаждаемый до —10 °С	
Холодильник спиральный с внешним охлаждением	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Прибор для разгонки при пониженном давлении	
Колонна Хемпля с обогревом	
Форштос двурогий	
Дефлегматор	

А. Этиленциангидрин

Реакцию проводят в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1 *л*, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором, термометром от —10 до +100 °С, капельной воронкой емкостью 50 *мл* и обратным холодильником, охлаждаемым до —10 °С. Газы из холодильника проходят в склянку, содержащую 2%-ный раствор едкого натра.

В колбу после продувки азотом (см. прим. 1) и охлаждения до 0 °С вливают 108 *г* (152 *мл*, 4 *моль*) цианистоводородной кислоты (см. прим. 2) и 176 *г* (200 *мл*, 4 *моль*) окиси этилена. При 0 °С прибавляют по каплям смесь 0,5 *г* едкого натра, растворенного в 20 *г* воды, и 0,3 *г* диэтиламина. Осторожно повышают температуру, поддерживая слабое кипение жидкости. По мере прохождения реакции температуру в течение 4 *ч* повышают от 27 до 60 °С и при этой температуре выдерживают 2 *ч*. Колбу охлаждают до комнатной температуры и добавляют 1,5 *г* серной кислоты, разбавленной водой в отношении 1 : 1 (см. прим. 3). Сырой продукт разгоняют при пониженном давлении, собирая фракцию, кипящую при 120—122 °С и 20 *мм рт. ст.*

Выход этиленциангидрина составляет 240 *г* (227 *мл*, 3,4 *моль*), или 85% от теоретического, в пересчете на окись этилена и цианистоводородную кислоту.

Б. Акрилонитрил

Прибор для дегидрирования этиленциангидрина состоит из круглодонной двугорлой колбы емкостью 150 *мл*, снабженной термометром и колонной Хемпля (без отвода) с внешней обогревательной спиралью (см. прим. 4) для обогрева колонны (до 300 °С). На колонну надевают двурогий форштос, в который помещают дефлегматор и термометр так, чтобы шарик со ртутью находился в середине колонны. Дефлегматор соединяют со змеевиковым холодильником. Приемником служит делительная воронка емкостью 250 *мл*. Необходимо помнить, что следует удалить воздух из прибора.

В колбу помещают 100 *г* (96 *мл*, 1,4 *моль*) этиленциангидрина. Колонну заполняют окисью алюминия или диатомовой землей (см. прим. 5) и включают обогрев. По достижении температуры в колонне 270—300 °С начинают нагревать колбу до температуры кипения цианистоводородной кислоты (220—222 °С), собирая продукты реакции в делительную воронку.

После окончания реакции в делительную воронку добавляют несколько граммов сернокислого натрия (до получения насыщенного раствора) для высаливания растворенного в воде нитрила. Нижний водный слой удаляют, верхний органический промывают разбавленной серной кислотой, 2%-ным раствором едкого натра и в конце насыщенным раствором сернокислого натра.

Сырой нитрил сушат безводным углекислым калием и разгоняют, собирая фракцию, кипящую при 76—78 °С.

Выход акрилонитрила составляет около 50 *г* (около 1 *моль*), или 70% от теоретического в пересчете на этиленциангидрин.

Примечания: 1. Ввиду взрывоопасности смеси окиси этилена с воздухом продувка прибора азотом обязательна.

2. См. прим. 2 к опыту 22.

3. pH смеси необходимо довести до 3,5—4.

4. Например, 3 *м* канталевой проволоки диаметром 0,2 *мм* достаточно, чтобы нагреть колонну до 300 °С при силе тока 0,15 *а*.

5. Лучше всего применять окись алюминия, содержащую 87% чистой окиси алюминия. Можно также применять диатомовую землю (кусочки диаметром около 0,5 *см*), прокаленную в течение 5 *ч* при 300 °С.

Литература

1. Блаут Е., Хохенштейн В., Марк Т., Мономеры, т. I, Издатинлит, 1951.
2. Kalinowska A., Nitryl Kwasu akrylowego, jego otrzymywanie i zastosowanie, Przemysl Chemiczny.

24. Гексаметилолмеламин из меламина и формальдегида

$$\text{(меламин, } NH_2\text{-замещённый триазин, 126,1)} + 6H_2C(OH)_2 \text{ (6·48,0)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{(гексаметилолмеламин, } (HOH_2C)_2N\text{-замещённый триазин, 306,2)} + 6H_2O$$

Реактивы		Аппаратура
Меламин, перекристаллизованный	64 *г*	Аппаратура для поликонденсации с колбой емк. 500 *мл* (см. стр. 12)
Формалин техн., 36%-ный .	330 *мл*	Воронка Бюхнера
Едкий натр, 10%-ный раствор	5 *мл*	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную холодильником, механической мешалкой и термометром, помещают 330 *мл* (4 *моль*) 36%-ного формалина. С помощью 10%-ного раствора едкого натра устанавливают по универсальному индикатору pH=8—8,5 и нагревают с обратным холодильником на водяной бане до 80—85 °С. Затем при быстром перемешивании постепенно всыпают в колбу 64 *г* (0,5 *моль*) меламина. После растворения меламина смесь нагревают при 85 °С в течение 15 *мин*, после чего выливают в фарфоровую чашку для кристаллизации гексаметилолмеламина.

Выкристаллизовавшийся продукт отсасывают на воронке Бюхнера, трижды промывают 50 *мл* холодной воды и сушат на воздухе в течение 24 *ч*.

Выход (см. примечание) гексаметилолмеламина составляет 150 *г* (98% от теоретического). Продукт представляет собой белое кристаллическое вещество с темп. пл. 156—170 °С.

Примечание. Гексаметилолмеламин можно модифицировать спиртами, например этиловым, бутиловым, а также глицерином и совмещать с полиэфирными и эпоксидными смолами.

Литература

1. Горев З., Изв. АН СССР, **13**, 257 (1949).
2. Hamm P., пат. США 2577418.
3. Morrel R., Ind. Chem. Manuf., **13**, 20 (1937).
4. Sikorski R. T., Wiad. Chem., **10**, 235 (1956).
5. Gams A., Widmer G., Helv. Chim. Acta, **24**, 302 (1941).

25. Капролактам из циклогесанона

А. $$\text{циклогексанон (98,2)} + NH_2OH \cdot {}^1/_2H_2SO_4 \longrightarrow \text{циклогексаноноксим}\ C{=}NOH \cdot {}^1/_2H_2SO_4 \text{ (162,2)} + H_2O$$

$$2\ C{=}NOH \cdot {}^1/_2H_2SO_4 \text{ (2·162,2)} + 2NH_3 \longrightarrow 2\ C{=}NOH \text{ (2·113,2)} + (NH_4)_2SO_4$$

Б. $$\text{циклогексаноноксим}\ C{=}NOH \text{ (113,2)} \xrightarrow{\text{олеум}} \text{капролактам (CO—NH в цикле, 113,2)}$$

Реактивы		Аппаратура	
Циклогексанон	100 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 750 *мл*
Сернокислый гидроксиламин	170 *г*	Воронка капельная . .	емк. 150 *мл*
Углекислый натрий, безводный	110 *г*	Воронка делительная	емк. 1000 *мл*
Олеум, 20%-ный	180 *г*	Мешалка с ртутным затвором	
Едкий натр	80 *г*	Водяная баня	

А. Циклогексаноноксим

В круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и термометром и помещенной в водяную баню, растворяют 170 *г* (1,08 *моль*) сернокислого гидроксиламина в 500 *мл* дистиллированной воды. При быстром перемешивании прикапывают в течение 60 *мин* 100 *г* (1,0 *моль*) свежеперегнанного циклогексанона. Температуру смеси во время прикапывания поддерживают равной 40 °С. Затем смесь осторожно нейтрализуют 20%-ным раствором углекислого натрия до pH=4 по универсальному индикатору.

Циклогексаноноксим выпадает в виде объемистого осадка, который отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный оксим сушат в вакуум-сушилке при 40 °С.

Выход оксима составляет около 60 *г* (55% от теоретического).

Б. Капролактам

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой и термометром и помещенную в водяную баню, вливают 180 *г* 20%-ного олеума. При перемешивании вводят порциями 60 *г* оксима. Так как реакция сильно экзотермична, колбу охлаждают, поддерживая температуру 85—95 °С. После введения всего количества оксима перемешивание продолжают еще 2 *ч* при 85—95 °С. Затем выключают мешалку и реакционную смесь медленно выливают при перемешивании в 35%-ный раствор едкого натра при температуре не выше 40 °С.

Смесь разделяется на два слоя: верхний слой — сырой капролактам и нижний слой — водный раствор сернокислого натрия.

Сырой капролактам разгоняют при пониженном давлении. Сначала при 60—100 *мм рт. ст.* удаляют воду, затем при 5—10 *мм рт. ст.* (темп. кип. 140 °С) отгоняют сам капролактам.

Выход 40 *г* (около 70% от теоретического).

Литература

1. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, Госхимиздат, 1958.
2. CIOS № 550, Synthetic Fibre Developments in Germany, London, 1945.

26. *п*-Толуолсульфиновая кислота

$$2\,п\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2Cl + 2Zn \xrightarrow[80\ °C]{H_2O} [п\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2]_2Zn + ZnCl_2$$
$$\quad 2\cdot190{,}7 \qquad\qquad\qquad\qquad 375{,}7$$

$$[п\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2]_2Zn + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,п\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2Na + ZnCO_3$$
$$\quad 375{,}7 \qquad\qquad\qquad\qquad 2\cdot178{,}2$$

$$п\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2Na + HCl \longrightarrow п\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2H + NaCl$$
$$\quad 178{,}2 \qquad\qquad\qquad\qquad 156{,}2$$

Реактивы		Аппаратура	
п-Толуолсульфохлорид	47,5 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Цинк (пыль)	40 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Едкий натр, 40%-ный раствор	20 *мл*	Холодильник обратный	
Соляная кислота, 10%-ная	55 *мл*	Воронка Бюхнера	
Углекислый натрий		Чашка фарфоровая	
		Стакан химический	емк. 250 *мл*
		Баня масляная	

Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, помещают в масляную баню. После включения мешалки в колбу вливают 300 *мл* воды, нагревают ее до 70 °С, всыпают 40 *г* (0,6 *моль*) цинковой пыли (см. прим. 1) и маленькими порциями всыпают 47,5 *г* (0,25 *моль*) хорошо растертого *п*-толуолсульфохлорида.

Температура в колбе повышается самопроизвольно до 80 °С. По истечении 10 *мин* содержимое колбы нагревают до 90 °С и медленно добавляют 20 *мл* (0,2 *моль*) 40%-ного раствора едкого натра и углекислый натрий до тех пор, пока раствор не даст сильнощелочную реакцию (см. прим. 2).

Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, а фильтрат после добавления 100 *мл* воды повторно нагревают до 80—90 °С в течение 15 *мин* и вновь отсасывают образовавшийся осадок.

Раствор выливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане при 80—90 °С до объема 80 *мл*, охлаждают льдом и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход $п\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na\cdot 2H_2O$ составляет 33 *г* (62% от теоретического).

В стакане емкостью 250 *мл*, содержащем 50 *мл* холодной воды, растворяют 27 *г* (0,15 *моль*) натриевой соли *п*-толуолсульфиновой кислоты. Раствор осторожно подкисляют 55 *мл* (0,15 *моль*) 10%-ного раствора соляной кислоты (см. прим. 3). Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат между двумя листами фильтровальной бумаги (см. прим. 4).

Выход составляет 21 *г* (54% от теоретического) в пересчете на *п*-толуолсульфохлорид. *п*-Толуолсульфиновая кислота (см. прим. 5) имеет темп. пл. 85 °С.

Примечания. 1. Цинковая пыль содержит больше 90% цинка.

2. Углекислый натрий следует добавлять небольшими порциями, так как при нейтрализации наблюдается сильное вспенивание.

3. Следует избегать избытка соляной кислоты.

4. Хорошие результаты можно получить при отжатии воды на фильтр-прессе.

5. *п*-Толуолсульфиновую кислоту применяют в качестве активатора окислительно-восстановительной полимеризации при комнатной температуре, не вызывающего окраски полученного продукта[1, 2].

Другие методы получения

Описанный выше метод был разработан Фоглем[3].

п-Толуолсульфиновую кислоту можно получить действием иодистого натрия[4] или активированного магния[5] на *п*-толуолсульфохлорид.

Литература

1. Bredereck H., Bäder E., Ber., **87**, 129 (1954).
2. Brauer G. M., Burns F. R., J. Polymer Sci., **19**, 311 (1956).
3. Vogel A. I., Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1954, p. 784.
4. Gebauer-Fülnegg E., Riess E., Ilse E., Monatsh. Chem., **49**, 45 (1924).
5. Gilman H., Fothnergill R. E., J. Am. Chem. Soc., **50**, 804 (1928).

27. Дивинилсульфон

А. $(HOCH_2CH_2)_2S + 2H_2O_2 \longrightarrow (HOCH_2CH_2)_2SO_2 + 2H_2O$
122,2 → 154,2

Б. $(HOCH_2CH_2)_2SO_2 \xrightarrow[H_3PO_4]{280\,°C} (CH_2{=}CH)_2SO_2 + 2H_2O$
154,2 → 118,2

Реактивы

Диоксидиэтилсульфид или тиодигликоль (см. прим. 1)	100 *мл*
Фосфорная кислота 60%-ная	903,5 *мл*
Перекись водорода 30%-ная	245 *мл*
Иодистый калий, 1%-ный раствор	
Крахмал, раствор	
Пикриновая кислота	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 2 *л*
Прибор для разгонки при пониженном давлении	
Холодильник обратный	
Термометр	
Воронка капельная	
Баня водяная со льдом	

А. Диоксидиэтилсульфон

Круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают в баню со льдом. В колбу наливают 122 *г* (100 *мл*, 1 *моль*) тиодигликоля и 4,9 *г* (3,5 *мл*, 0,05 *моль*) 60%-ной фосфорной кислоты, а в капельную воронку — 270 *г* (245 *мл*, 2,02 *моль*) 30%-ной перекиси водорода.

В течение 2 *ч* добавляют по каплям 170 *г* (153 *мл*, 1,5 *моль*) перекиси водорода так, чтобы температура не превышала 70 °С. Затем содержимое колбы медленно нагревают до кипения и добавляют остальную часть перекиси. Нагревают еще 3—4 *ч* и контролируют отсутствие H_2O_2 реакцией с 1%-ным раствором иодистого калия и крахмалом в качестве индикатора. Введенную с реактивами и полученную в реакции воду отгоняют при пониженном давлении (см. прим. 2).

Полученный диоксидиэтилсульфон применяют для синтеза дивинилсульфона без предварительной очистки.

Выход составляет около 150 *г* (100% от теоретического).

Б. Дивинилсульфон

В перегонную колбу емкостью 2 *л* помещают 1300 *г* (900 *мл*, 13 *моль*) 60%-ной фосфорной кислоты и, нагревая до 300 °С при 20 *мм рт. ст.*, удаляют воду (см. прим. 3).

После отгонки воды температуру кислоты понижают до 280 °С при 20 *мм рт. ст.* и из капельной воронки по капилляру медленно добавляют 150 *г* (1 *моль*) диоксидиэтилсульфона (см. прим. 4). Отгоняющиеся дивинилсульфон и вода образуют в приемнике два слоя. Масляный слой разгоняют при 90—92 °С при 8 *мм рт. ст.*

Чистый дивинилсульфон (см. прим. 5) представляет собой бесцветную вязкую жидкость (см. прим. 6).

Выход составляет около 80 *г* (70% от теоретического в пересчете на диоксидиэтилсульфон). Препарат стабилизируют 0,05% пикриновой кислоты.

Примечания: 1. Диоксидиэтилсульфид (тиодигликоль) можно получать из этиленхлоргидрина и сернистого натрия[1] или в газовой фазе из окиси этилена и сероводорода[2].

2. Нельзя проводить разгонку до тех пор, пока полностью не будет удалена перекись водорода. Ее присутствие может вызвать взрыв.

3. Колба должна быть сделана из хорошего стекла (иенского). Рабочее место надо отгородить экраном из небьющегося стекла и соблюдать осторожность или работать в вытяжном шкафу.

4. Прибавляют по каплям с такой скоростью, чтобы не вызвать вспенивания содержимого колбы и свести до минимума образование белого дыма, свидетельствующего о сгорании дегидратируемого вещества.

5. Дивинилсульфон является четырехфункциональным мономером и применяется при сополимеризации в качестве сшивающего агента.

6. Дивинилсульфон обладает сильно раздражающим действием на кожу. Пораженное место необходимо немедленно промыть водой с мылом.

Другие методы получения

Описанный выше метод был разработан Овербергером и сотрудниками[3].

Дивинилсульфон можно получить деацетилированием уксуснокислого эфира диоксидиэтилсульфона[3], окислением дивинилсульфида надбензойной кислотой[4] и окислением иприта с последующим дегалогенированием[5,6].

Общие сведения по синтезу и свойствам винилсульфонов приведены в монографии Шильдкнехта[7].

Литература

1. Organic Syntheses, Coll. v., II, J. Wiley, London, 1946, p. 576.
2. Nenitzescu C., Scarlatescu N., Ber., 68, 587 (1935).
3. Overberger G. C. et al., J. Org. Chem., 19, 1486 (1954).
4. Lewin L. N., J. prakt. Chem., 127, 77 (1930).
5. Кретов А. Е., ЖРФХО, 62, 1 (1930).
6. McCombie A., J. Chem. Soc., 1931, 1913.
7. Schildknecht C. E., Vinyl and Related Polymers, John Wiley and Sons, Inc., New Jork, 1952.

28. Метилхлорсиланы

$$CH_3Cl + Si \xrightarrow{Cu} \begin{cases} CH_3SiCl_3 & 149,5 \\ (CH_3)_2SiCl_2 & 129,1 \\ (CH_3)_3SiCl & 108,7 \\ \text{и другие алкилсиланы} & \end{cases}$$

Реактивы

Хлористый метил из баллона
Азот из баллона
Кремний кристаллический (см. прим. 2) . . . . 640 г
Медь порошкообразная (см. прим. 3) . . . . 113 г

Аппаратура

Прибор (см. рис. 46)
Ректификационная колонка эффективностью 30—40 теоретических тарелок

При синтезе метилхлорсиланов следует очень тщательно собрать аппаратуру (рис. 46).

Главной составной частью аппаратуры является стеклянный или металлический реактор внутренним диаметром 50 *мм* и длиной около 120 *см*, снабженный мешалкой из гладкой медной проволоки диаметром около 5 *мм*.

Прежде чем приступить к сборке аппаратуры, загружают реактор. Для этого кремний размалывают и просеивают, отбрасывая частицы больше 80 *мк* (см. прим. 2). Просеянный порошок смешивают с медным порошком в соотношении 640 *г* Si и 113 *г* Cu. В реактор вставляют тампон из стекловаты, мешалку, засыпают весь приготовленный порошок и вводят второй тампон так, чтобы реакционная масса Si+Cu занимала

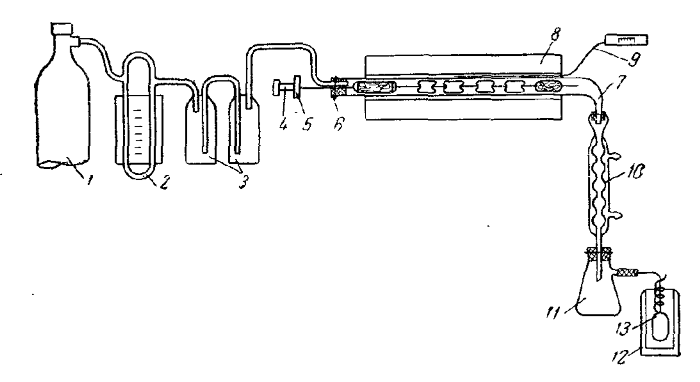


Рис. 46. Установка для синтеза метилхлорсиланов:

1—стальной баллон с хлористым метилом; *2*—реометр; *3*—склянки (пустая предохранительная и с серной кислотой); *4*—подшипник мешалки; *5*—шкив; *6*—пробка; *7*—реакционная труба; *8*—печь; *9*—термопара; *10*—водяной холодильник; *11*—приемник; *12*—сосуд Дьюара; *13*—приемник.

50—60 *см*. Лопасти мешалки находятся только в пространстве, занимаемом реакционной массой. Реактор закрывают резиновой пробкой с отверстиями для мешалки и стеклянной трубки, подводящей хлористый метил. Затем его помещают в печку так, чтобы вне печи находились отрезки трубы длиной 10—15 *см*. Для укрепления реактора между его стенками и стенками печи прокладывают асбестовый шнур. На валу мешалки крепят шкив и подшипник, препятствующий горизонтальному перемещению вала.

Все другие элементы монтируют согласно схеме (рис. 46). Для соединений рекомендуется применять по возможности короткие резиновые трубки, предварительно обработанные жидким парафином.

После включения мешалки и нагрева печи через систему пропускают струю азота со скоростью 100—150 *см³/мин*. Когда температура реактора достигнет 270°С, прекращают пропускать

азот и начинают подачу хлористого метила со скоростью 150—200 *см³/мин* (20—30 *г/ч*). Температура печи в начальный период должна быть 300±5 °С. Когда у выхода из холодильника появятся первые капли конденсата, температуру в течение нескольких часов снижают до 280±5 °С и поддерживают на этом уровне до конца синтеза. Вместе с появлением первых капель продуктов в сосуд Дьюара вводят охлаждающий агент с температурой —15 °С.

Реакцию проводят до тех пор, пока скорость конденсации не понизится до 3—4 капель в минуту. Продолжительность синтеза 100—150 *ч*.

Полученную из обоих приемников жидкость в количестве 1500—2000 *г* сливают вместе (см. прим. 1) и подвергают ректификации.

Для ректификации применяют колонку эффективностью не менее 30 теоретических тарелок с хорошей изоляцией, лучше всего использовать посеребренную вакуумированную рубашку. Головка колонны должна обеспечить возможность регулировки флегмового числа от 1 : 15 до 1 : 30. Тарельчатые колонны непригодны для разгонки, так как в них задерживаются слишком большие количества жидкости.

Собирают следующие фракции:

I. Темп. кип. до 53 °С.
II. Темп. кип. 53—59 °С.
III. Темп. кип. 59—65 °С.
IV. Темп. кип. 65—66 °С
V. Темп. кип. 66 °С — до конца (около 70 °С).

Фракция I — побочные хлорсиланы, главным образом CH_3HSiCl_2.

Фракция II — азеотроп $(CH_3)_3SiCl+SiCl_4$ и избыток одного из компонентов. При избытке $SiCl_4$ (темп. кип. 57,6 °С) относительная плотность фракции II выше, чем 1,16 при 20 °С. При избытке $(CH_3)_3SiCl$ (темп. кип. 57,7 °С) относительная плотность фракции меньше указанного значения. Фракция II является полупродуктом для получения полимеров. Выход фракции II составляет 5—7% от всего разгоняемого количества.

Фракция III — смесь соединений фракции II и CH_3SiCl_3.

Фракция IV — CH_3SiCl_3 (темп. кип. 65,5 °С), загрязненный $(CH_3)_2SiCl_2$ (темп. кип. 70,0 °С). Теоретический выход фракции 15—40%.

Фракция V — $(CH_3)_2SiCl_2$ (темп. кип. 70 °С), загрязненная CH_3SiCl_3 в количестве до 30%. Выход фракции 10—40%.

Фракции IV и V являются самым ценным сырьем для получения полимеров. Для выделения этих соединений в чистом виде требуется повторная ректификация. При повторной ректификации чистоту продукта контролируют по относительной плотности. Чистые продукты имеют следующие величины относительной плотности: $d^{20}=1,278\pm0,002$ для CH_3SiCl_3; $d^{20}=1,073\pm\pm0,002$ для $(CH_3)_2SiCl_2$.

В сложном процессе, каким является синтез хлорсиланов, трудно однозначно определить выход. Понятно, что критерием выхода является количество $(CH_3)_2SiCl_2$, которое должно составлять 30—45% от всего количества сырых метилхлорсиланов.

Выход чистого диметилхлорсилана составляет 445—900 *г*.

Примечания: 1. Метилхлорсиланы легко разлагаются под действием влаги с выделением хлористого водорода. Поэтому при работе надо следить за тем, чтобы все элементы аппаратуры и приемники, в которые собирают продукты, были сухими. Рекомендуется применять аппаратуру на шлифах, но шлифы необходимо тщательно смазывать во избежание заедания.

2. Кристаллический кремний поставляется в виде больших кусков различной величины, которые надо раздробить в дробилке и размолоть в шаровой мельнице. Размолотый кремний просеивают через сито, отбрасывая частицы больше 90 *мк*. Для синтеза пригоден кремний, содержащий менее 1,8% Fe, 0,6% Al и более 97% Si.

3. Медный порошок, поставляемый промышленностью цветных металлов, имеет частицы размером меньше 60 *мк* и является хорошим катализатором.

Другие методы получения

Описанный выше метод получения разработан Роховым[1,2]. Метилхлорсиланы можно получать по методу Гриньяра из метилмагнийхлорида и четыреххлористого кремния в сухом эфире[3,4]. Общие сведения по синтезу и свойствам приведены в монографиях Бажанта[5] и Андрианова[6].

Литература

1. Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).
2. Rochow E. G., Inorganic Synthesis, New York, 1950, p. 30.
3. Kipping F. S., Proc. Chem. Soc., 21, 65 (1905).
4. Gilliam W. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 63, 801 (1941).
5. Бажант В. и др., Силиконы, Госхимиздат. 1960.
6. Андрианов К. А., Кремнийорганические соединения, Госхимиздат 1955.

29. Фенилтрихлорсилан

$$\underset{157,1}{C_6H_5Br} + Mg \longrightarrow \underset{181,4}{C_6H_5MgBr}$$

$$\underset{181,4}{C_6H_5MgBr} + SiCl_4 \longrightarrow \underset{211,6}{C_6H_5SiCl_3} + MgBrCl$$

Реактивы		Аппаратура	
Бромбензол	265 *г*	Колбы круглодонные трехгорлые, 2 шт.	емк. 1 и 3 *л*
Магний (стружка)	363 *г*	Мешалки механические с ртутным затвором или затвором на шлифах, 2 шт.	
Эфир		Воронка капельная	
Иод		Холодильник обратный	
Четыреххлористый кремний .	210 *г*	Трубки хлоркальциевые	
Охлаждающая смесь		Баня (электрическая или водяная)	
		Прибор для разгонки	

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой с ртутным затвором или затвором на шлифах, вводят 363 *г* (1,5 *моль*) чистой магниевой стружки и около 35 *мл* безводного эфира с небольшим количеством иода. Обратный холодильник и капельную воронку закрывают хлоркальциевыми трубками.

Колбу помещают в баню (см. прим. 1), нагревают до кипения и прибавляют по каплям смесь 265 *г* (172 *мл*, 1,5 *моль*) чистого бромбензола и 200 *г* (275 *мл*) безводного эфира. После введения 10—20 *мл* смеси включают мешалку, снимают баню и наблюдают начало экзотермической реакции (раствор кипит при добавлении очередной капли смеси бромбензол — эфир). Предварительный обогрев необходимо проводить до тех пор, пока не начнется экзотермическая реакция (см. прим. 2). Скорость прибавления эфирного раствора бромбензола регулируют так, чтобы содержимое колбы интенсивно кипело. Прибавление эфирного раствора заканчивают через 1,5—2 *ч*, вводят добавочно 100 *мл* безводного эфира и нагревают содержимое колбы еще 2 *ч*.

Получают темно-коричневый раствор, содержащий 1,38—1,42 *моль* чистого фенилмагнийбромида, который является исходным сырьем для последующей реакции.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 3 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором или затвором на шлифах, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, вливают 800 *г* (1100 *мл*) безводного эфира и 210 *г* (140 *мл*, 1,25 *моль*) четыреххлористого кремния. Раствор охлаждают при перемешивании до —5 °С и при этой температуре прибавляют по каплям все количество (около 1,4 *моль*) предварительно полученного фенилмагнийбромида (см. прим. 3). Затем содержимое колбы медленно нагревают до температуры кипения эфира и выдерживают в этих условиях 2 *ч*, непрерывно перемешивая. При подогреве выпадает крупнокристаллический осадок магниевой соли. После охлаждения смеси до комнатной температуры отсасывают MgBrCl и осадок промывают 150 *мл* эфира. От фильтрата отгоняют эфир и остаток подвергают фракционной разгонке на колонне эффективностью 5 теоретических тарелок. Фракция 199—202 °С представляет собой сырой фенилтрихлорсилан, пригодный для получения кремнийорганических полимеров. Чистый $C_6H_5SiCl_3$ кипит при 201,5 °С ($d^{20}=1{,}3256$).

Выход продукта с темп кип. 199—202 °С составляет 140—150 *г* (41,5—44,5% от теоретического в расчете на бромбензол).

Примечания. 1. Применять водяные бани не рекомендуется, так как при случайном повреждении колбы возможна бурная реакция фенилмагнийбромида с водой, что может вызвать сильные ожоги. Лучше применять колбонагреватели с обогревом, регулируемым автотрансформатором или реостатом.

2. Ни в коем случае нельзя приливать большие количества бромбензола до начала экзотермической реакции. Избыток этого реактива может вызвать бурное вскипание эфира, пары которого могут выйти через обратный холодильник, выдавить ртуть из ртутного раствора и даже разорвать колбу.

3. При взаимодействии четыреххлористого кремния с фенилмагнийбромидом принимают, что на первом этапе синтеза получают 1,4 *моль* фенилмагнийбромида. Исходя из этого и рассчитано количество, необходимое для реакции. Лучше, однако, определить количество фенилмагнийбромида аналитически и по полученным данным исправить приведенные в уравнении реакции соотношения.

Для этого в стакан емкостью 200 *мл* вводят из пипетки 10 *мл* эфирного раствора фенилмагнийбромида и 10 *мл* эфира. К раствору медленно добавляют 150 *мл* воды. Затем вводят 30 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты и нагревают до 45 °С. Процесс описывается следующими уравнениями:

$$C_6H_5MgBr + HOH \longrightarrow C_6H_6 + Mg(OH)Br$$
$$Mg(OH)Br + HCl \longrightarrow MgBrCl + H_2O$$

После охлаждения избыток кислоты оттитровывают 0,5 н. раствором NaOH по фенолфталеину.

Нормальность эфирного раствора C_6H_5MgBr вычисляют по уравнению

$$n = 3 - \frac{z}{20}$$

где n—нормальность эфирного раствора C_6H_5MgBr;
z—объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*

Другие методы получения

Описанный выше метод разработан Дильсеем[1] и дополнен Киппингом[2]. Фенилтрихлорсилан получают в промышленном масштабе прямым синтезом из кремния и хлорбензола[3].

Общие сведения по синтезу и свойствам приведены в монографии Бажанта[4].

Литература

1. Dilthey W., Ednardof F., Ber., **37**, 1139 (1904).
2. Kipping F. S., Trans. Chem. Soc., **101**, 2106 (1911).
3. Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1772 (1945).
4. Бажант В. к др., Силиконы, Госхимиздат, 1960.

30. Гексаметилдисилоксан

$$\underset{2\cdot 108,7}{2(CH_3)_3SiCl} \xrightarrow[NaOH]{H_2O} \underset{162,4}{(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3}$$

Реактивы		Аппаратура	
Азеотропная смесь $SiCl_4 + (CH_3)_3SiCl$.	86 *мл* (93 *г*)	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Едкий натр, 30%-ный раствор	735 *мл* (930 *г*)	Мешалка механическая	
Соляная кислота, конц.	50 *мл* (60 *г*)	Воронка капельная	
		Воронка делительная	емк. 1 *л*
		Прибор для разгонки жидкости	емк. 40 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную механической мешалкой, холодильником и капельной воронкой, помещают 735 *мл* (930 *г*) 30%-ного раствора едкого натра. При перемешивании прибавляют по каплям 86 *мл* (93 *г*) азеотропной смеси (d^{20}=1,080—1,105, см. опыт 28). Смесь выливают в делительную воронку и удаляют нижний слой. Верхний, органический, слой промывают дважды равными объемами воды, переливают в колбу емкостью 150 *мл*, снабженную обратным холодильником, и нагревают до кипения с равным объемом (около 50 *мл*) концентрированной соляной кислоты в течение 5 *ч*.

Смесь повторно выливают в делительную воронку и после удаления нижнего слоя остаток около 40 *мл* промывают водой до нейтральной реакции по бумажке конго. Жидкость после промывки разгоняют на колонне эффективностью 5 теоретических тарелок, собирая фракцию 90—98 °С. Фракция представляет собой сырой гексаметилдисилоксан достаточной чистоты, пригодный для применения в синтезе силиконового масла. Критерием чистоты продукта, кроме температуры кипения, является относительная плотность и показатель преломления (d^{20}= 0,7619, n^{20}= 1,3745).

Выход продукта составляет 15—25 *г* (40—60% от теоретического в пересчете на введенный триметилхлорсилан).

Примечания. 1. Применение легкой азеотропной смеси более выгодно, так как в ней находится больше нужного продукта—триметилхлорсилана и меньше балласта—четыреххлористого кремния. Однако это требует изменения прописей, так как ненужным оказывается применение большого количества щелочи. Объяснение действия введенной щелочи читатель найдет в литературе[1].

Подобным образом можно получить гексаметилдисилоксан из чистого триметилхлорсилана по прописи Сауэра[2].

Литература

1. Chvalovsky V., Bažant V., Chem. Listy, **51**, 108 (1957).
2. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944).

31. Нафтенат кобальта (осажденный сиккатив)

$$\underset{192,3}{\begin{matrix} H_2C—CHCH_2COONa \\ H_3C—HC \quad CH_2 \\ C \\ H_3C \quad CH_3 \end{matrix}} + Co(NO_3)_2 \longrightarrow \underset{198,8}{\begin{matrix} H_2C—CH—CH_2—COO\frac{Co}{2} \\ H_3C—HC \quad CH_2 \\ C \\ H_3C \quad CH_3 \end{matrix}}$$

Реактивы		Аппаратура	
Азотнокислый кобальт . . .	37 *г*	Колба круглодонная двугорлая	емк. 500 *мл*
Нафтеновые кислоты (см. прим. 1)	100 *г*	Холодильник обратный	
Бензин лаковый, техн. . . .	800 *г*	Стаканы химические, 2 шт.	емк. 250 и 500 *мл*
Едкий натр, 10%-ный раствор	156 *г*	Кастрюля эмалированная	емк. 2 *л*
Окись кальция	100 *г*	Воронка делительная . .	емк. 1,5 *л*
		Палочки стеклянные 2 шт.	диам. 4,8 *мм*

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром (до 120 °С), помещают 100 *г* нафтеновых кислот и 156 *г* (0,39 *моль*) 10%-ного раствора едкого натра (см. прим. 2). Колбу нагревают на водяной бане до 90 °С, перемешивая содержимое колбы встряхиванием. По истечении 0,5 *ч* через обратный холодильник добавляют 50 *мл* теплой (60 °С) дистиллированной воды. Через 1 *ч* образуется однородный раствор натриевых солей нафтеновых кислот. Этот раствор нагревают еще 15 *мин* и охлаждают. Полученный таким образом раствор натриевых мыл нафтеновых кислот применяют затем для получения кобальтовых мыл (см. прим. 3).

Во время омыления нафтеновых кислот готовят раствор азотнокислого кобальта, количество которого, необходимое для реакции, определяют по числу омыления (см. прим. 4).

В стакане емкостью 500 *мл* растворяют 37 *г* (0,202 *моль*) азотнокислого кобальта (см. прим. 5) в 333 *мл* дистиллированной воды.

Еще теплый (70 °С) 10%-ный водный раствор нафтената натрия переносят в эмалированную кастрюлю емкостью 2 *л*, добавляют 800 *г* лакового бензина и при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой нагревают (см. прим. 6) примерно до 100 °С (см. прим. 7). Затем небольшой струей добавляют раствор азотнокислого кобальта, все время перемешивая содержимое кастрюли (см. прим. 8). После добавления всего раствора проверяют щелочность по фенолфталеину. Фенолфталеин не должен окрашиваться (см. прим. 9). Смесь нагревают еще 30 *мин* при 70 °С, закрывают кастрюлю и оставляют охлаждаться. Верхний бензиновый слой сливают в делительную воронку емкостью 1,5 *л*, промывают 500 *мл* дистиллированной воды, нагретой до 70 °С, слегка встряхивают и оставляют для расслаивания (см. прим. 10). Промывку раствора сиккатива повторяют 4 раза. Затем раствор нафтената высушивают, встряхивая его в делительной воронке со 100 *г* окиси кальция. Безводный раствор сиккатива в количестве около 850 *г* сливают в банку, определяют сухой остаток (см. прим. 11) и разбавляют расчетным количеством лакового бензина до 10%-ного содержания нафтената кобальта в растворе.

Нафтенат кобальта имеет красно-голубой цвет. Содержание кобальта в твердом сиккативе 15%; 1 *г* 10%-ного раствора содержит 0,015 *г* кобальта. Применяется в качестве катализатора при высыхании растительных масел и для отверждения полиэфирных смол.

Примечания. 1. Нафтеновые кислоты являются смесью монокарбоновых кислот пяти- и шестичленных алициклических соединений. Состав смеси и ее свойства зависят от исходного продукта и метода получения. Кроме свободных кислот, в смеси находится некоторое количество примесей сложных эфиров нафтеновых кислот.

Поэтому расчет количества едкого натра проводится не по молекулярным весам, а по числу омыления (но не по кислотному числу) нафтеновых кислот, с 10%-ным избытком.

2. Осажденные сиккативы отличаются от плавленых сиккативов более высоким содержанием металлов; они светлее, более активны и стабильны. Получают их осаждением из водного раствора нафтената натрия раствором соли многовалентного металла (в данном случае азотнокислым кобальтом). Самыми удобными являются 10%-ные растворы.

Число омыления определяют следующим образом. Навеску 0,5 *г* нафтеновых кислот, взвешенных с точностью до 0,0001 *г*, переносят количественно в коническую колбу емкостью 300 *мл*. Затем в колбу вносят пипеткой 25 *мл* 0,5 н. спиртового раствора едкого натра. Такое же количество едкого натра вносят в другую колбу емкостью 300 *мл*. Колбы помещают в водяную баню и нагревают с обратным холодильником при температуре около 100 °С в течение 1 *ч*. Затем колбы охлаждают и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты по фенолфталеину. Число омыления рассчитывают по формуле:

$$\text{Ч. О.} = \frac{28{,}05\,(a - b)}{c}$$

где a—объем точно 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

b—объем точно 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование исследуемой пробы, *мл*;

c—масса навески, *г*;

28,05—расчетный коэффициент на 1 *мг* едкого кали;

Ч. О.—выражается в *мг* едкого кали в расчете на 1 *кг* исследуемой пробы.

3. Раствор этот пригоден для осаждения свинцовых или марганцовых сиккативов.

4. 1 *моль* NaOH соответствует 91,4 *г* (0,5 *моль*) азотнокислого кобальта; 15,6 *г* NaOH соответствует 37 *г* азотнокислого кобальта с 10%-ным избытком.

5. Количество азотнокислого кобальта рассчитано для нафтеновых кислот с числом омыления 200.

6. В кастрюле находится эмульсия водного раствора нафтената натрия в бензине. Бензин добавляется перед осаждением для растворения кобальтовых солей нафтеновых кислот по мере их осаждения из водного раствора. Это позволяет относительно легко отделить сиккатив от раствора неорганических солей. Сиккатив можно осадить без добавления бензина, однако в этом случае возникают серьезные трудности при отсасывании и промывке.

7. Кастрюлю необходимо поместить на широкий противень с высокими бортами для того, чтобы при загорании смесь не вытекала на лабораторный стол. При проведении процесса следует осторожно обращаться с открытым огнем, работать под тягой и применять закрытую электрическую плитку.

8. Образовавшуюся в кастрюле пену надо разбивать при сильном перемешивании стеклянной палочкой.

9. Щелочная реакция свидетельствует о наличии в растворе неосажденного нафтената натрия. В этом случае надо добавить некоторое количество (около 10 *мл*) раствора азотнокислого кобальта и повторно проверить щелочность.

10. Смесь разделяется на два слоя. В верхнем находится влажный бензиновый раствор нафтената кобальта, в нижнем—водный раствор азотнокислого натрия и избыток азотнокислого кобальта.

11. В закрытом бюксе взвешивают с точностью до 0,0001 *г* около 10 *г* раствора нафтената кобальта. Раствор переносят во взвешенную чашку Петри (около 4 *см*) и оставляют для испарения на воздухе. Бюкс взвешивают повторно и по разности масс рассчитыват массу раствора сиккатива в чашке Петри. Чашку с навеской переносят в вакуум-сушилку и сушат до постоянной массы при 50 °С.

Другие методы получения

Анализ свойств, применение[1, 2] и получение нафтенатов описано в литературе[2, 3].

Литература

1. Hadert H., Neues Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie, C. Vincentz Verlag, Hannover, 1952, S. 154.
2. Stock E., Taschenbuch für die Farben und Lackindustrie, Wissenschaftliche Verlagsgeselschaft MBH, Stuttgart, 1954, S. 450.
3. Roon L., пат. США 2139134.

32. Резинат свинца, плавленый (сиккатив)

$$2C_{19}H_{29}COOH + PbO \longrightarrow (C_{19}H_{29}COO)_2Pb + H_2O$$

2·302,5 810,2

Реактивы		Аппаратура	
Канифоль, экстракционная	210 г	Стакан фарфоровый или кастрюля эмалированная	емк. 500 мл
Глет	25 г	Термометр до 360 °С	
Льняное масло, рафинированное	2 г	Ступка фарфоровая	диам. 10 см
Бензин лаковый (темп. кип. 140—160 °С)	100 г	Поднос металлический	25×15 см
		Палочка стеклянная	диам. 8 мм
		Баня песочная	

Раздробленную в фарфоровой ступке канифоль (210 г) помещают во взвешенный фарфоровый стакан емкостью 500 мл. В стакане с помощью зажима закрепляют термометр на 360 °С так, чтобы шарик термометра находился на половине высоты смоляного слоя. Затем осторожно нагревают стакан на песочной бане при перемешивании стеклянной палочкой или фарфоровой лопаточкой в течение 0,5 ч до расплавления канифоли. После этого при температуре около 150 °С вводят в течение 1 ч десятью порциями 25 г глета, предварительно растертого с 2 г льняного масла (см. прим. 1). Во время добавления глета содержимое тщательно перемешивают и постепенно повышают температуру до 230 °С. Затем смесь нагревают до 230—250 °С до получения готового продукта (см. прим. 2) в течение примерно 2 ч. Готовый продукт при 160 °С выливают на металлический поднос и охлаждают.

Получают 195 г твердого вещества (см. прим. 3) янтарного цвета ($d^{20} = 1,310$) с содержанием свинца 10—12%. В качестве сиккатива применяется в твердом состоянии или в виде бензинового раствора (см. прим. 4).

Примечания. 1. Для лучшего растворения и, следовательно, облегчения реакции глета с расплавленной канифолью.

2. Через каждые 0,5 ч отбирают палочкой каплю смеси на часовое стекло и рассматривают в проходящем свете. Проба положительна, когда капля не имеет помутнений, неоднородных включений и совершенно прозрачна.

3. Таким же образом получают плавленые резинаты кобальта и марганца, применяя следующие рецептуры.

Резинат кобальта: канифоль экстракционная 210 г, углекислый кобальт 10 г, рафинированное льняное масло 2 г. Получают около 200 г сиккатива (смола красно-пурпурного цвета, $d^{20} = 1,110$, содержание кобальта 2—2,25%).

Резинат марганца: канифоль экстракционная 210 г, двуокись марганца 10 г, рафинированное льняное масло 2 г. Получают около 190 г резината марганца (твердая темно-коричневая смола с содержанием марганца 3,4—3,6%).

4. Для растворения сиккатива растирают в фарфоровой ступке 10 г резината свинца (кобальта или марганца), высыпают в стакан емкостью 200 мл и после расплавления на песочной бане прекращают нагревание и постепенно приливают при 150 °С около 100 г лакового бензина. Перемешивают до полного растворения, охлаждают и декантируют. Во избежание потерь растворителя и вследствие пожароопасности растворение можно проводить в круглодонной колбе емкостью 200 мл, снабженной обратным холодильником. Получают 10%-ный раствор сиккатива. В 1 мл раствора находится около 0,009 г свинца и соответственно 0,0022 г кобальта и 0,0035 г марганца.

Другие методы получения

Методы получения и анализ[1] плавленых резинатов описаны Хадертом[2] и приводятся в патентах[3, 4].

Литература

1. Kirk R., Othmer D., Encyclopedia of Chemical Technology, The Interscience Encyclopedia, INC, New York, 1954, p. 195—213.
2. Hadert H., Neues Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie, C. Vincent Verlag, Hannover, 1952, S. 154.
3. Roon L., Gothau W., пат. США 2113496.
4. Roon L., пат. США 2139134.

II. СМОЛЫ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

33. Феноло-формальдегидная смола новолачного типа

$$C_6H_5OH + CH_2O \longrightarrow -C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)- + H_2O$$

Реактивы		Аппаратура
Фенол, ч.	94 г	Типовой прибор для конденсации (см. стр. 12)
Формалин, техн. 30%-ный	85 мл	
Соляная кислота, 1 н. раствор	5 мл	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, загружают 94 *г* (1 *моль*) фенола, нагревают колбу до 40—50 °С, чтобы расплавить фенол, и добавляют 85 *мл* (0,85 *моль*) 30%-ного формалина (см. прим. 1). После перемешивания содержимого колбы добавляют 5 *мл* (0,005 *моль*) 1 н. соляной кислоты. Затем смесь в течение 10—15 *мин* нагревают с обратным холодильником до 80 °С. Через 10—20 *мин* после достижения температуры кипения смесь мутнеет и затем расслаивается. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще в течение 30 *мин*. После этого смесь оставляют на 30 *мин*, затем сливают верхний водный слой и отгоняют из смолы воду под вакуумом (около 100 *мм рт. ст.*). При отгонке воды температура смолы не должна опускаться ниже 50 °С. На последней стадии отгонки, когда в холодильнике уже не наблюдается конденсации дистиллята, температуру повышают до 100 °С. По окончании отгонки горячую смолу выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку.

Выход смолы составляет 100—105 *г*.

Полученный новолак представляет собой твердый прозрачный материал от светло-желтого до красного цвета. Это термопластичная смола с молекулярным весом 300—600, нерастворимая в воде, легко растворимая в спиртах, ацетоне и щелочах.

Температура размягчения по Кремеру—Сарнову равна 60—80 °С, время отверждения уротропином составляет 1—2 *мин*.

Измерение температуры размягчения по методу Кремера—Сарнова[1]

В соответствии с методом Кремера—Сарнова за температуру размягчения принимается температура, при которой 5 *г* ртути проходят через слой размягченной смолы, находящейся в стеклянной трубочке стандартного размера. Прибор Кремера—Сарнова (рис. 47) состоит из двух стеклянных стаканов; внутренний стакан имеет высоту 100 *мм* и диаметр 40 *мм*, наружный — высоту 150 *мм* и диаметр 68 *мм*. Во внутреннем стакане с помощью металлической крышки и пробки закрепляют термометр и четыре стеклянных трубки длиной 100 *мм* и внутренним диаметром 6 *мм*. Расплавленную смолу заливают в четыре стеклянные трубочки (отшлифованные с двух сторон) высотой 5 *мм* и внутренним диаметром 6 *мм*. Смолу наливают с небольшим избытком, который затем срезают нагретым ножом. Подготовленные таким образом трубочки со смолой прикрепляют с помощью резинового

шланга к трубкам, в которые заливают по 5 *г* ртути. Наружный стакан наполняют глицерином, внутренний — водой; обогрев производят так, чтобы во внутреннем стакане температура увеличивалась со скоростью, не превышающей 1—2 °С в минуту.

За температуру размягчения принимают среднюю (по крайней мере из двух измерений) температуру, при которой ртуть под действием собственной тяжести проходит через слой размягченной смолы и выливается на дно стакана. Разница между двумя определениями не должна превышать 4 °С.

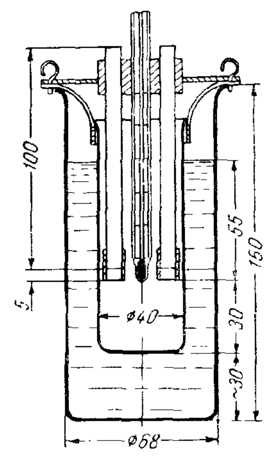


Рис. 47. Прибор Кремера—Сарнова.

Определение времени отверждения смолы

Навеску 2,0 *г* смолы смешивают в ступке с 0,2 *г* уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 150 °С, высыпают 1,0 *г* смеси и с помощью плоской металлической лопатки распределяют ее как можно более равномерно на площадке 45×45 *мм*. Период от момента помещения смолы на плитку до момента, когда смола перестает тянуться в виде нитей и приклеиваться к лопатке, считают временем отверждения.

Примечания. 1. Соблюдение правильного молярного соотношения фенола и формальдегида имеет большое значение и для протекания процесса конденсации и для свойств полученного продукта. Поэтому необходимо точно определить содержание формальдегида в формалине (см. стр. 372).

2. Конденсация фенола с формальдегидом является экзотермической реакцией и количество выделившегося тепла должно быть достаточно для того, чтобы довести содержимое колбы до кипения. Если температура понизится, необходимо довести раствор до кипения осторожным нагреванием.

Другие методы получения

Подробные сведения о феноло-формальдегидных смолах содержатся в монографиях Хульцша[2], Карсвелла[3], Мартина[4] и в работе Ваншейдта и Кузнецовой[5].

Литература

1. Przetwory naftowe, Temperatura mięknienia, PN/C 04022.
2. Hultzsch K., Chemie der Phenolharze, Springer Verlag, Berlin, 1950.
3. Carswell T. S., Phenoplasts, Interscience Publ., New York, 1947.

4. Martin R. W., Chemistry of Phenolic Resins, J. Wiley, New York, 1956.
5. Ваншейдт А. А., Кузнецова Н. Н., Хим. пром., № 7, 387 (1954).

34. Феноло-формальдегидная смола резольного типа для пропитки

$$C_6H_5OH + CH_2O \longrightarrow -C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2OH)-$$

Реактивы		Аппаратура
Фенол, техн.	94 *г*	Типовой прибор для конденсации (см. стр. 12)
Формалин, 36%-ный	92 *мл*	
Аммиак, 30%-ный раствор .	8,0 *мл*	
Стеариновая кислота, техн.	0,6 *г*	
Этиловый спирт (ректификат или денатурат)	112 *мл*	
Толуол, техн.	12 *мл*	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 94 *г* (1 *моль*) технического фенола, вливают 92 *мл* (1,1 *моль*) 36%-ного формалина и после тщательного перемешивания массы добавляют пипеткой 8,0 *мл* (0,13 *моль*) 30%-ного аммиака. После этого колбу на асбестовой сетке нагревают горелкой до кипения, которое поддерживают в течение 40 *мин*, т. е. на протяжении всего периода конденсации (за начало конденсации принимают момент начала кипения). В процессе конденсации жидкость мутнеет и разделяется на два слоя. Сразу же по окончании конденсации проводят отгонку воды под вакуумом (до 100 *мм рт. ст.*) на водяной бане, причем температура смолы в колбе не должна опускаться ниже 50 °С. Отгонку прекращают по достижении смолой температуры 80 °С. Продолжительность отгонки составляет около 45 *мин*.

После выключения горелки в реакционную смесь вводят 0,6 *г* (0,002 *моль*) стеариновой кислоты и 124 *мл* смеси спирта и толуола в объемном соотношении 9 : 1. Если смола растворяется слишком медленно, можно ускорить процесс нагреванием колбы на бане с обратным холодильником.

Полученный раствор смолы (200 *г*) обладает следующими свойствами (см. примечание):

Содержание смолы (сухой остаток), % .	45—50
Вязкость, *спз*	300—400
Время отверждения смолы, *мин*	1—2

Резольный лак можно использовать для пропитки бумаги при получении слоистых пластиков.

Примечание. Содержание смолы в лаке определяют отгонкой растворителя при 100 °С в течение 140 *мин* из пробы массой 1,00—1,20 *г*.

Определение вязкости проводят на вискозиметре Хепплера.

Определение времени отверждения смолы проводят на металлической плитке, нагретой до температуры 180 °С.

Другие методы получения

Подробные сведения о феноло-формальдегидных смолах содержатся в монографиях Хульцша[1], Карсвелла[2], Мартина[3] и в работе Ваншейдта и Кузнецовой[4]; данные об анализе смол приводятся в сборнике[5].

Литература

1. Hultzsch K., Chemie der Phenolharze, Springer Verlag, Berlin, 1950.
2. Carswell T. S., Phenoplasts, Interscience Publ., New York, 1947.
3. Martin R. W., The Chemistry of Phenolic Resins, J. Wiley, New York, 1956.
4. Ваншейдт А. А., Кузнецова Н. Н., Хим. пром., № 7, 387 (1954).
5. Сб. Analiza Produktów Organicznych, t. VI, PWT, Warszawa, 1958.

35. Феноло-формальдегидная литая смола (прозрачная)

$$C_6H_5OH + CH_2O \longrightarrow -C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2OH)-$$

Реактивы		Аппаратура	
Фенол (см. прим. 1)	94 *г*	Типовой прибор для конденсации (см. стр. 12)	
Формалин, 36%-ный	241 *мл*	Стакан химический . . .	емк. 100 *мл*
Едкое кали, ч.	2,3 *г*		
Фталевый ангидрид	5,9 *г*		
Глицерин	7,4 *г*		
Молочная кислота	5 *г*		

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* загружают 94 *г* (1 *моль*) фенола и 241 *мл* (2,9 *моль*) 36%-ного формалина, тщательно перемешивают компоненты и подщелачивают 2,3 *г* (0,04 *моль*) водного раствора едкого кали. Затем колбу нагре-

вают горелкой в течение 10—15 *мин* до кипения массы и поддерживают умеренное кипение в течение 35 *мин*.

Параллельно приготовляют раствор фталевого ангидрида в глицерине. Для этого в стакан емкостью 100 *мл* навешивают 5,9 *г* (0,04 *моль*) фталевого ангидрида и 7,4 *г* (0,08 *моль*) глицерина и выдерживают при 130—140 °С и постоянном перемешивании до образования прозрачного раствора. Полученный таким образом раствор охлаждают до 50—60 °С и выливают в колбу со смолой.

После тщательного перемешивания подкисляют смолу молочной кислотой до pH = 4,0 по универсальному индикатору. По мере подкисления раствор смолы приобретает желтоватую окраску.

Затем отгоняют воду на водяной бане под вакуумом. К концу отгонки остаточное давление должно составлять не более 10—15 *мм рт. ст.* (см. прим. 2).

Отгонку заканчивают по достижении 80 °С. В этот момент следует отобрать пробу смолы и влить ее по каплям в холодную воду (13—15 °С). По извлечении смолы из воды надо проверить, имеет ли смола клейкость. Если смола имеет клейкость, то отгонку продолжают под вакуумом, поддерживая температуру смолы равной 80 °С и как можно более глубокий вакуум. Если конденсация была проведена в недостаточной степени и смола по окончании процесса имела слишком жидкую консистенцию, то можно во время отгонки повысить температуру даже до 85 °С, но не более.

Синтез смолы считают законченным, когда проба смолы приобретает в холодной воде соответствующую консистенцию (исчезновение клейкости, консистенция меда).

Горячую смолу выливают в подготовленные стеклянные формы и помещают в сушильный шкаф, где проводят отверждение смолы при 80 °С в течение 6—8 дней.

Выход смолы составляет около 150 *г*.

Примечания. 1. Рекомендуется использовать свежеперегнанный фенол.

2. Смолу можно окрасить за 30 *мин* до окончания отгонки следующими красителями:

в желтый цвет—5%-ным раствором нафталинового желтого в воде или 5%-ным раствором желтого красителя Ганса в феноле;

в красный цвет—5%-ным раствором суданового красного в феноле или 5%-ным раствором тетразина в глицерине;

в светло-зеленый цвет—5%-ным раствором тетразина в воде или 5%-ным раствором нафталинового зеленого в глицерине. Добавляемые количества растворов отдельных красителей составляют десятые доли миллилитра. Другие красители для окрашивания в массе и для поверхностного окрашивания описаны в работе Гарды и Кацпшака[1].

Литература

1. Garda Cz., Kacprzak F., Barwienie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 28.
2. Hultzsch K., Chemie der Phenolharze, Springer Verlag, Berlin, 1950.
3. Carswell T. S., Phenoplasts, Interscience Publ., New York, 1947.
4. Ваншейдт А. А., Кузнецова Н. Н., Хим. пром., № 7, 387 (1954).

36. Феноло-формальдегидная литая смола (фарфоровая)

$$C_6H_5OH + CH_2O \longrightarrow -C_6H_2(OH)(-)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2OH)-$$

Реактивы		Аппаратура
Фенол, ч.	94 *г*	Типовой прибор для конденсации (см. стр. 12)
Формалин, 30%-ный	240 *мл*	
Едкий натр, 20%-ный раствор	32 *мл*	
Молочная кислота, ч. 50%-ная	45 *г*	
Тиосульфат натрия, ч.	3,7 *г*	

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл* помещают 94 *г* (1 *моль*) фенола, 240 *мл* 30%-ного формалина (2,4 *моль*) и после полного растворения фенола — 32 *мл* (0,2 *моль*) 20%-ного едкого натра. Смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане при 55—60 °С в течение 60 *мин* (см. примечание). К концу процесса раствор приобретает темно-красную окраску. Непосредственно по окончании конденсации начинают вакуумную отгонку воды. Отгонку проводят в течение 45 *мин* при 40—60 °С, после чего добавляют к смоле 45 *г* молочной кислоты (0,25 *моль*) и 3,7 *г* (0,015 *моль*) тиосульфата натрия, растворенного в минимальном количестве воды. Для получения окрашенной смолы добавляют водный или спиртовой раствор соответствующего красителя (см. стр. 140). Затем смолу обезвоживают последующей вакуумной отгонкой в течение около 2 *ч*. Во время отгонки температура массы не должна превышать 100 °С. Обезвоженная смола имеет консистенцию меда и легко выливается из колбы. Смолу отверждают в стеклянных формах в сушильном шкафу при 70—80 °С около 5 суток. На конечной стадии отверждения наблюдается усадка смолы, сопровождаю-

щаяся отставанием отливки от стенок формы. Если смола в нагретом состоянии твердая и не продавливается при нажатии пальцем, то отлитые образцы можно извлекать из формы. Обычно извлечь отливки без разрушения форм не удается.

Выход смолы плотностью 1,3 *г/см*³ составляет 130—140 *г*.

Примечание. Смесь следует нагревать очень осторожно, так как реакция сопровождается выделением тепла, а температура не должна превышать 60 °С. В случае необходимости рекомендуется охладить колбу холодной водой.

Другие методы получения

Подробные сведения о феноло-формальдегидных смолах содержатся в монографиях Хульцша[1], Карсвелла[2], Мартина[3] и в работе Ваншейдта и Кузнецовой[4].

Литература

1. Hultzsch K., Chemie der Phenolharze, Springer Verlag, Berlin, 1950.
2. Carswell T. S., Phenoplasts, Interscience Publ., New York, 1947.
3. Martin R. W., The Chemistry of Phenolic Resins, J. Wiley, New York, 1956.
4. Ваншейдт А. А., Кузнецова Н. Н., Хим. пром., № 7, 387 (1954).

37. Лакокрасочные материалы из феноло-формальдегидных смол новолачного типа

А. Лак из феноло-формальдегидной смолы новолачного типа

Реактивы

Феноло-формальдегидная смола новолачного типа (см. опыт 33)	40 *г*
Трикрезилфосфат	5 *г*
Этанол (ректификат или денатурат)	59 *мл*
Бутанол, техн.	6 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная двугорлая	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Стакан химический	емк. 200 *мл*
Баня водяная	
Ступка фарфоровая	диам. 15 *см*

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 40 *г* феноло-формальдегидной смолы новолачного типа, измельченной в фарфоровой ступке. Затем последовательно вливают 59 *мл* этилового спирта, 6 *мл* бутанола, 5 *г* трикрезилфосфата (пластификатор) и нагревают колбу с обратным холодильником на водяной бане при 85 °С, перемешивая содержимое колбы встряхиванием. После полного растворения новолачной смолы готовый лак охлаждают и сливают.

Получают около 100 *г* лака из феноло-формальдегидной смолы новолачного типа концентрацией около 40%. Лак высыхает при комнатной температуре за счет испарения растворителей. Время высыхания: «от пыли» 5 *мин*, полное 15 *мин*.

Покрытие не отличается хорошей адгезией, малоэластично и нестойко по отношению к растворителям, особенно спиртам. Лак используется прежде всего в качестве политуры для дерева. Лак можно окрасить спиртовым раствором соответствующего красителя (см. стр. 140).

Б. Бакелитовый лак из феноло-формальдегидной смолы новолачного типа

Реактивы

Феноло-формальдегидная смола новолачного типа (см. опыт 33)	30 *г*
Трикрезилфосфат	10 *г*
Дибутилфталат	20 *г*
Бутанол	12 *мл*
Этанол (денатурат)	30 *мл*
Гексаметилентетрамин	3,8 *г*
Ксилол	5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная двугорлая	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Стакан химический	емк. 200 *мл*
Палочка стеклянная	
Ступка фарфоровая	диам. 15 *см*

В стакан емкостью 200 *мл* помещают 10 *г* трикрезилфосфата и 20 *г* дибутилфталата и нагревают на водяной бане примерно до 50 °С. Затем в стакан всыпают порциями 30 *г* тонко измельченной в ступке феноло-формальдегидной смолы новолачного типа, перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой.

Постепенно повышают температуру до 100 °С и поддерживают на этом уровне в течение 30 *мин* до окончательного растворения смолы. В процессе растворения массу следует непрерывно перемешивать. Затем прекращают нагревание и при энергичном перемешивании добавляют малыми порциями 12 *мл* бутанола. Теплый (50 °С) раствор смолы переливают в круглодонную двугорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, и после добавления 20 *г* этилового спирта и 3,8 *г* гексаметилентетрамина нагревают содержимое при энергичном встряхивании. После полного растворения гексаметилентетрамина (для чего требуется около 1 *ч*) прекращают нагревание и, продолжая встряхивать колбу, добавляют через обратный холодильник 5 *г* ксилола.

После перемешивания лак охлаждают и сливают.

Выход феноло-формальдегидного бакелитового лака составляет около 100 *г* (см. прим. 2).

Примечания. 1. Для получения покрытий используют чаще всего новолачную смолу, из которой удален свободный фенол путем отгонки с водяным паром.

2. Свойства покрытия аналогичны свойствам покрытий из крезоло-формальдегидных смол (см. опыт. 40).

Другие методы получения

Получение лаков широко освещено в литературе[1, 2].

Литература

1. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков Госхимиздат, 1953.
2. Ваншейдт А. А., Пластмассы, 1, 11 (1933); 3, 17 (1934).

38. Феноло-формальдегидные смолы для покрытий, модифицированные тунговым маслом и бутанолом

Реактивы		Аппаратура	
Фенол	94 *г*	Типовой прибор для конденсации с колбой емк. 500 *мл* (см. стр. 12)	
Формалин, 36%-ный	90 *мл*	Стакан химический	емк. 200 *мл*
Аммиак, 25%-ный раствор	2,2 *мл*	Колбы конические 4 шт.	по 250 *мл*
Бутанол, техн.	91 *мл*	Палочка стеклянная	диам. 6 *мм*
Тунговое масло, сырое	47 *г*	Пластины жестяные 10 шт.	6×9×0,8 *мм*
		Ступка фарфоровая	диам. 10 *см*

А. Феноло-формальдегидная смола, модифицированная тунговым маслом и бутанолом

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром на 120 °С, вводят 94 *г* (1 *моль*) фенола, 90 *мл* (1,1 *моль*) 36%-ного формалина и 2,2 *мл* (0,015 *моль*) 25%-ного раствора аммиака (см. прим. 1). После перемешивания содержимое колбы нагревают на водяной бане до 80 °С и при этой температуре проводят поликонденсацию до тех пор, пока не произойдет расслоения смеси (примерно 0,5 *ч*); верхний слой—водный и нижний—смоляной (см. прим. 2). Полученную смолу обезвоживают под вакуумом при 50—55 °С. Разгонку заканчивают после того, как прекращается конденсация воды в холодильнике (см. прим. 3).

Затем прямой холодильник заменяют обратным, добавляют в колбу 91 *мл* (74 *г*, 1 *моль*) бутанола и 47 *г* тунгового масла и постепенно нагревают смесь на песочной бане (см. прим. 4) до 115 °С. При этом содержимое колбы перемешивают встряхиванием, соблюдая необходимые меры предосторожности. Затем смесь выдерживают в течение примерно 2—3 *ч* при 115—118 °С, отбирая через каждые 0,5 *ч* контрольные пробы, которые оценивают с точки зрения прозрачности и однородности смолы на часовом стекле и испытывают на время отверждения (см. прим. 5). По получении положительных результатов анализа двух последовательно отобранных проб нагревание прекращают. Затем обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют избыток бутанола (см. прим. 6). Отгонку считают законченной после достижения температуры смолы 120 °С. Полученный продукт охлаждают и отделяют декантацией.

Выход смолы составляет 210 *г*. Весовое соотношение количества фенольной смолы и тунгового масла равно 3 : 1 (см. прим. 7).

Смола представляет собой вязкую жидкость (вязкость около 40° по Энглеру) желтоватого цвета (см. прим. 8).

Смола широко применяется для изготовления химически стойких лаковых композиций, например для лакирования консервных банок. Аналогичные смолы с повышенным содержанием тунгового масла могут применяться в качестве лаковых покрытий, высыхающих на воздухе.

Б. Лак на основе феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунговым маслом и бутанолом

Реактивы		Аппаратура	
Феноло-формальдегидная смола, модифицированная тунговым маслом и бутанолом	50 *г*	Стакан химический	емк. 200 *мл*
Бутанол	10 *г*	Термометр	
Ксилол, техн.	40 *г*	Баня водяная	
		Палочка стеклянная	

Навеску 50 *г* феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунговым маслом и бутанолом, вливают в химический стакан и нагревают на водяной бане до 50 °С. Затем при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой добавляют смесь из 10 *г* бутанола и 40 *г* ксилола.

После гомогенизации содержимого стакана нагревание прекращают, полученный лак охлаждают и декантируют.

Выход лака с вязкостью около 60 *сек* (воронка Форда с соплом № 4) составляет 100 *г*.

Лак применяют для получения защитных покрытий по металлу. Он обладает высокой стойкостью к действию ряда химических агентов и воды, но нестоек к действию концентрированных щелочей. Лак наносят на изделие и сушат на воздухе в течение 10 *мин*; затем изделие помещают в сушильный шкаф, температура внутри которого 120 °С, и в течение 0,5 *ч* повышают температуру до 170 °С. При этой температуре покрытие отверждают еще 0,5 *ч*. Получениое покрытие оранжево-желтого цвета отличается хорошим блеском, значительной твердостью и хорошей адгезией, несколько уступая по свойствам аналогичным покрытиям на основе крезоло-формальдегидной смолы, модифицированной тунговым маслом и бутанолом (см. прим. 10). Толщина защитного покрытия — около 60 *мк*, причем лучше наносить лак слоями по 30—40 *мк*.

В. Эмали на основе феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунговым маслом и бутанолом

В фарфоровой ступке диаметром 10 *см* затирают 1,5 *г* прусской сини и 2 *г* сажи. Затем несколькими порциями добавляют 98 *г* модифицированного феноло-формальдегидного лака и после тщательного перемешивания разбавляют пасту до консистенции краски смесью растворителей (около 5—15 *г*), состоящей из бутанола и ксилола в весовом соотношении 1 : 4.

Выход черной эмали с вязкостью около 60 *сек* (воронка Форда с соплом № 4) составляет 100 *г*. Кроющая способность эмали примерно 140 *г/м*². Эмаль отверждают при 180 °С в течение 40 *мин*.

Получаемые покрытия стойки к действию воды, минеральных и органических кислот, в меньшей мере — щелочей. Их применяют для защиты металлических изделий.

Примечания. 1. На первой стадии процесса получают смолу резольного типа, которую после обезвоживания путем отгонки воды под вакуумом обрабатывают тунговым маслом и бутанолом. Химически связанные со смолой тунговое масло и бутанол придают смоле растворимость в обычных органических растворителях, совместимость с другими связующими и смолами и, что особенно важно, хорошую эластичность и высокую адгезию.

2. Поскольку в дальнейшем смола нагревается при повышенных температурах в течение нескольких часов, следует строго соблюдать параметры реакции. В том случае, если расслоения массы к указанному моменту не происходит, можно начать вакуумную отгонку воды из нерасслоившейся смолы. Тем самым предотвращается возможность желатинизации продукта при его модификации.

3. Отгонку можно вести до тех пор, пока ее скорость не снизится до 1 капли в 2 *мин*. Оставшаяся вода удаляется при отгонке бутанола.

4. Реакцию нужно проводить в вытяжном шкафу. Реакционная смесь весьма огнеопасна, поэтому следует избегать открытого пламени. При соблюдении надлежащих мер предосторожности можно пользоваться воздушной баней с асбестовой изоляцией.

5. Результат испытания пробы считают положительным, если:

а) в капле охлажденной смолы, помещенной на часовое стекло, не обнаруживаются неоднородности и непрозрачные включения;

б) проба смолы, распределенная на очищенной и обезжиренной жестяной пластинке, отверждается при 160—170 °С в течение 20 *мин*. Отвержденная пленка должна быть прозрачной и однородной.

6. Прежде всего следует удалить воду, образовавшуюся при взаимодействии метилольных групп резольной смолы с бутанолом. Вода отгоняется с бутанолом (азеотропная смесь). Критерием окончания отгонки воды является образование прозрачного дистиллята и повышение температуры смолы до 120 °С. При этой температуре отгоняется чистый бутанол.

7. При данном соотношении фенольной смолы и масла получают лаки горячей сушки. В процессе высыхания лака происходит дальнейшая конденсация метилольных групп и полимеризация по двойным связям масла, что приводит к образованию продукта пространственной структуры.

8. Окраска смолы зависит от чистоты сырья и прежде всего от чистоты фенола и масла, а также от режима процесса (следует избегать перегрева). Вследствие непостоянства окраски фенольных смол их нельзя окрашивать светлыми пигментами.

9. Вязкость лака зависит, в частности, от степени сшивки смолы и изменяется от партии к партии. Поэтому готовый лак следует по мере надобности разбавлять указанной выше смесью растворителей до необходимой вязкости в зависимости от метода нанесения покрытия.

10. Подобным образом можно получить крезольную смолу, модифицированную бутанолом и льняным и тунговым маслами.

При этом используют следующую рецептуру:

Трикрезол техн., с 40%-ным содержанием *м*-изомера	110 *г*
Формалин, техн., 36%-ный	100 *мл*
Аммиак, 25%-ный раствор	2 *г*
Бутанол	74 *г*
Тунговое масло	70 *г*
Льняное масло	20 *г*

Для растворения такой смолы используют смесь растворителей следующего состава (в *г*):

Бензин лаковый (темп. кип. 140—160 °С)	10
Ксилол, техн.	70
Бутанол	20

Другие методы получения

Феноло-формальдегидные смолы, модифицированные маслами, выпускаются под разными торговыми наименованиями, например «аурит», «креодур» и др. Общие методы получения описаны Лазаревым[1] и другими[2–4].

Литература

1. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
2. Цукерваник И. П., Назарова С., ЖОХ, 5, 768 (1935).
3. Цукерваник И. П., ДАН СССР, 71, 959 (1940).
4. Hultzsch K., Ber., 74, 898 (1941).

39. Крезоло-формальдегидные смолы резольного типа для покрытий

А. Крезоло-формальдегидная смола резольного типа

Реактивы

Трикрезол, техн. (см. прим. 1), с 40%-ным содержанием *м*-крезола	108 *г*
Формалин, 36%-ный	92 *мл*
Аммиак, 25%-ный раствор	6,6 *мл* (6 *г*)
Этанол	115 *г*
Бутанол	10 *г*
Ксилол	5 *г*
Трикрезилфосфат	15 *г*
Дибутилфталат	35 *г*
Сажа	3 *г*
Прусская синь	1 *г*

Аппаратура

Прибор для конденсации с колбой емк. 500 *мл* (см. стр. 12)	
Стаканы химические	емк. 150 *мл*
Ступка фарфоровая	диам. 15 *см*

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, вливают последовательно 108 *г* (1 *моль*) трикрезола (см. прим. 1), 92 *мл* (1,1 *моль*) 36%-ного формалина, 18 *г* воды и 6,6 *мл* (0,1 *моль*) 25%-ного раствора аммиака и нагревают смесь на водяной бане при 70—80 °С. Через 30 *мин* смола расслаивается на два слоя: нижний — смоляной и верхний — водный (см. прим. 2). После этого смесь нагревают еще 0,5 *ч*, а затем отгоняют воду под вакуумом (см. прим. 3). Для этого смесь охлаждают до 40 °С и проводят отгонку при остаточном давлении около 100 *мм рт. ст.* до тех пор, пока температура массы не повысится до 80 °С. После удаления воды вакуумную линию перекрывают и в нагретую смолу несколькими порциями вливают 115 *г* этилового спирта (см. прим. 4). Содержимое колбы перемешивают стеклянной палочкой до получения однородного раствора. Охлажденный раствор декантируют.

Смола представляет собой темно-вишневый раствор с вязкостью около 200 *сек* (воронка Форда, сопло № 4). Выход

примерно 50%-ного спиртового раствора резольной смолы составляет 240 *г*.

Раствор, нанесенный на жестяную пластинку, отверждается при 180 °С в течение 30 *мин*. Раствор применяют для приготовления крезоло-формальдегидных лаков и эмалей и для модификации других смол, например эпоксидных, меламино-формальдегидных и полиэфирных, с целью повышения их стойкости к действию химических агентов, атмосферных факторов, воды, плесени и грибков.

Б. Бакелитовый лак на основе крезоло-формальдегидной смолы резольного типа

Реактивы

Крезоло-формальдегидная смола резольного типа 50%-ный спиртовой раствор	100 *г*
Трикрезилфосфат	15 *г*
Дибутилфталат	35 *г*
Бутанол	10 *г*
Ксилол	5 *г*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 200 *мл*
Палочка стеклянная	

В химический стакан емкостью 200 *мл* вливают 15 *г* трикрезилфосфата, 35 *г* дибутилфталата, а также 10 *г* бутанола и 5 *г* ксилола. Пластификаторы тщательно перемешивают с растворителями до получения однородного раствора. Затем вливают 100 *г* 50%-ного спиртового раствора крезоло-формальдегидной смолы резольного типа. Массу перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на несколько часов (см. прим. 5).

Выход бакелитового крезоло-формальдегидного лака с вязкостью около 70 *сек* (воронка Форда, сопло № 4) составляет 165 *г*.

Лак применяют для защиты металлических поверхностей. Его наносят на очищенную поверхность металлической пластины, выдерживают 10 *мин* до высыхания на воздухе и затем помещают пластину в сушильный шкаф, температура внутри которого 100 °С. Температуру шкафа повышают в течение около 10 *мин* до 170 °С; при этой температуре покрытие отверждают 20 *мин*. Покрытие отличается большой твердостью, стойкостью к действию воды и кислот. По адгезии к металлу и эластичности оно в значительной мере уступает покрытиям на основе фенольных смол, модифицированных маслами, но превосходит покрытия на основе бакелитовых феноло-формальдегидных смол.

Изделия из дерева можно покрывать лаком на основе крезоло-формальдегидной смолы резольного типа с добавкой небольшого количества кислот (несколько процентов), например серной или фосфорной. Покрытие высыхает в течение 8 *ч* при комнатной температуре.

В. Бакелитовая эмаль на основе крезоло-формальдегидной смолы резольного типа

В фарфоровой ступке диаметром около 15 *см* тщательно перетирают 3 *г* сажи с 1 *г* прусской сини. Затем в ступку добавляют малыми порциями 96 *г* предварительно приготовленного бакелитового лака и затирают эмаль. Потери растворителей за счет испарения компенсируют добавкой около 10 *г* смеси, состоящей нз 2 *г* этилового спирта, 5 *г* бутанола и 3 *г* ксилола (см. прим. 6).

Выход черной бакелитовой эмали на основе крезоло-формальдегидной смолы составляет около 100 *г*. Свойства и области применения эмали такие же, как лака.

Примечания. 1. Трикрезол является смесью *о*-, *п*- и *м*-крезола. Последний обладает наибольшей реакционной способностью и играет роль сшивающего агента. Содержание *м*-изомера определяет твердость покрытия, а также его эластичность и адгезию.

2. Если содержимое колбы не расслаивается, смолу нагревают дополнительно в течение 0,5 *ч*, после чего отгоняют под вакуумом воду.

3. Для сокращения времени отгонки смолу предварительно оставляют на 0,5 *ч* и затем осторожно сливают верхний водный слой.

4. Крезоло-формальдегидную смолу резольного типа разбавляют спиртом во избежание желатинизации при хранении. В разбавленном состоянии смола стабильна в течение одного года.

5. Для удаления из лака малых количеств нерастворимых примесей применяют декантацию.

6. Добавляемое количество растворителей обеспечивает композиции необходимую текучесть.

Другие методы получения

Исследования в области конденсации описаны Харденом[1]. Много общих сведений о теории и методах получения крезоло-формальдегидных смол содержится в монографиях[2-4]. Строение смол описано Шванером[5].

Литература

1. Harden W., Reid E., J. Am. Chem. Soc., **54**, 4327 (1932).
2. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд. АН СССР, 1953, стр. 553.

3. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
4. Carswell T. S., Phenoplasts, Interscience Publ., New York, 1947.
5. Schwaner Ch., J. Polym. Sci., **31**, 177 (1958).

40. Крезоло-формальдегидные смолы для покрытий, модифицированные канифолью и глицерином

А. Крезоло-формальдегидная смола, модифицированная канифолью и глицерином

Реактивы		Аппаратура	
Трикрезол, техн., с 40%-ным содержанием *м*-изомера	45 *г*	Типовой прибор для полиэтерификации с колбой емкостью 750 *мл* (см. стр. 12)	
Формалин, 36%-ный	30,8 *мл*	Противень металлический	10×25 *см*
Аммиак, 25%-ный раствор	2 *г*	Баня водяная	
Канифоль экстракционная	180 *г*		
Окись магния	4 *г*		
Глицерин	40 *г*		
Азот (или двуокись углерода) из баллона			

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром (третье отверстие закрывают пробкой), вливают 45 *г* (0,42 *моль*) трикрезола с 40%-ным содержанием *м*-изомера, 30,8 *мл* (0,37 *моль*), 36%-ного формалина и 2 *г* (0,015 *моль*) 25%-ного раствора аммиака. Колбу нагревают на водяной бане при 60 °С в течение 1—2 *ч* до разделения смеси на два слоя: верхний — водный и нижний — смоляной.

Полученную крезоло-формальдегидную смолу резольного типа модифицируют канифолью без предварительного обезвоживания. Колбу с термометром (до 360 °С), содержащую около 50 *г* смолы резольного типа, помещают на песочную баню и нагревают до 100—105 °С в течение около 5 *мин* (при этом колбу не герметизируют). Затем порциями примерно по 10 *г* всыпают 180 *г* (0,6 *моль*) канифоли в виде порошка, перемешивая содержимое колбы встряхиванием. После этого массу медленно нагревают до 105—110 °С, пока не уменьшится пенообразование за счет испарения воды. Далее температуру смеси повышают до 180 °С и добавляют 4 *г* (0,1 *моль*) окиси магния (см. прим. 1); к колбе присоединяют обратный холодильник, наполовину заполненный теплой водой с температурой около 60 °С (см. прим. 2), и пропускают через колбу инертный газ (см. прим. 3). Затем отбирают пробу аддукта, определяют кислотное число и рассчитывают количество глицерина, необходимое для этерификации карбоксильных групп (см. прим. 4).

Массу нагревают до 220—230 °С и через воронку, вставленную в боковой тубус, вливают небольшими порциями в течение примерно 30 *мин* около 35—40 *г* глицерина (см. прим. 5). Далее температуру повышают до 260—270 °С до получения повторного положительного результата анализа контрольных проб (см. прим. 6). По достижении кислотного числа, равного 20—25, обратный холодильник заменяют прямым для отгонки избытка глицерина и нагревают смесь до 300 °С, пропуская сильный ток инертного газа. Примерно через 10 *мин* после достижения 300 °С массу нагревают до 305 °С и выдерживают при этой температуре 5 *мин*. Затем обогрев выключают; смолу, охлажденную примерно до 180 °С, выливают на противень. Застывшую смолу измельчают в фарфоровой ступке диаметром 8 *см*.

Выход крезоло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью и глицерином, составляет 240 *г*.

Смола окрашена в коричневый цвет (см. прим. 7); температура размягчения по Кремеру—Сарнову равна примерно 110 °С. Смолу можно использовать для приготовления лаков, прежде всего в сочетании с маслами или другими высокомолекулярными соединениями, например нитратом целлюлозы, с целью улучшения механических свойств и погодоустойчивости (см. прим. 8).

Б. Эмаль из крезоло-формальдегидной смолы, модифицированная канифолью и глицерином

Реактивы

Крезоло-формальдегидная смола, модифицированная канифолью и глицерином	50 *г*
Тунговое масло	25 *г*
Льняное масло оксидированное	25 *г*
Льняное масло полимеризованное	50 *г*
Нафтенат свинца, 10%-ный раствор	7,5 *г*
Нафтенат марганца, 10%-ный раствор	7,1 *г*
Нафтенат кобальта, 10%-ный раствор	0,7 *г*
Терпентин (живица)	20 *г*
Бутанол	5 *г*
Бензин лаковый	60—80 *г*
Цинковые белила	42 *г*
Хромовый желтый	2 *г*
Светлая охра	1 *г*

Аппаратура

Стакан фарфоровый	емк. 300 *мл*
Баня песочная	
Ступка	диам. 25 *см*
Термометр	

В фарфоровый стакан емкостью 300 *мл* всыпают 50 *г* крезоло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью и глицерином, и вливают 25 *г* сырого тунгового масла; для обезвоживания масла стакан нагревают на песочной бане в течение около 15 *мин* до 100—110 °С. Затем температуру быстро повышают до 285—290 °С, добавляют 25 *г* льняного оксидированного масла и в течение 0,5 *ч* поддерживают температуру 270 °С. После этого добавляют 50 *г* полимеризованного льняного масла (см. прим. 9) и в течение примерно 1 *ч* поддерживают температуру 230—250 °С до получения повторного положительного результата анализа (см. прим. 10). Затем смесь охлаждают до 170 °С и вводят при перемешивании 7,5 *г* 10%-ного раствора нафтената свинца, 7,1 *г* 10%-ного раствора нафтената марганца и 0,7 *г* 10%-ного раствора нафтената кобальта (см. прим. 11). После тщательного перемешивания массы добавляют 20 *г* терпентина, 5 *г* бутанола и около 60—80 *г* лакового бензина (см. прим. 12).

Приготовленное связующее оставляют в накрытом стакане на одни сутки, затем сливают в стакан емкостью 300 *мл* и используют для получения эмали.

В ступке диаметром 25 *см* тщательно растирают 42 *г* цинковых белил, 2 *г* хромового желтого и 1 *г* светлой охры, добавляя по частям 55 *г* связующего из крезоло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью и глицерином.

Получают около 120 *г* масляно-смоляной эмали на основе модифицированной крезоло-формальдегидной смолы.

Эмаль окрашена в кремовый цвет. Вязкость по воронке Форда с соплом № 4 при 20 °С равна около 60 *сек*. Эмаль высыхает «от пыли» при комнатной температуре в течение 12 *ч*, полностью за 24 *ч*, образуя блестящую (см. прим. 13) эластичную пленку с хорошей адгезией к древесине и железу, стойкую к действию атмосферных факторов. Пригодна для наружных покрытий.

Примечания. 1. Окись магния является катализатором реакции этерификации глицерином аддукта резольной смолы и канифоли.

2. Такой холодильник называют иногда «полуобратным», так как в нем конденсируются лишь менее летучие пары глицерина, а водяной пар удаляется.

3. Инертный газ вводят через трубку, опущенную до дна колбы. Это обеспечивает хорошее перемешивание содержимого колбы в процессе реакции.

4. Кислотное число аддукта составляет около 120. Расчет необходимого количества глицерина следует производить для каждой партии; этерификацию проводят в присутствии 10%-ного избытка глицерина по сравнению с расчетным количеством.

5. Глицерин содержит воду, которая быстро испаряется при введении глицерина в колбу. При слишком быстрой подаче глицерина возможно вспенивание смеси, что сопряжено с опасностью ожогов и пожара.

6. Пробы смолы для определения кислотных чисел отбирают через каждые 0,5 *ч* с момента введения всей навески глицерина; результат анализа считают положительным, когда кислотное число становится равным около 25 или когда капля смолы на часовом стекле остается прозрачной и однородной.

7. Цвет смолы тем темнее, чем меньше чистота исходных веществ (крезол, канифоль) и чем больше перегревается содержимое колбы при неудовлетворительном перемешивании.

8. Лак получают растворением смолы в лаковом бензине и ксилоле с добавкой 5% пластификаторов, например дибутилфталата, или глифталевого пластификатора, модифицированного касторовым маслом. Пленка лака высыхает за счет испарения растворителей в течение около 15 *мин*. Отличается плохой адгезией и малой эластичностью, в связи с чем лак используют лишь для второстепенных целей.

9. Оксидированное и полимеризованное льняное масло предварительно обезвоживают нагреванием при 100—105 °С в течение 15 *мин*. Масло можно выливать в стакан без охлаждения.

10. Несколько капель смолы переносят палочкой на часовое стекло. Реакцию считают закончившейся, если смола однородна и прозрачна.

11. Во время добавления растворов сиккативов и растворителей следует выключать обогрев.

12. Добавляемое количество лакового бензина зависит от вязкости масел и подбирается опытным путем с учетом того, что эмаль приобретает малярную консистенцию после затирания связующего с пигментами.

13. Блеск пленки в значительной мере зависит от тщательности затирания эмали; затирание вручную не дает хороших результатов.

Литература

1. Hultzsch K., Ber., 74, 898 (1941).
2. Carswell T., Phenoplasts, Interscience Publ., New York, 1947.
3. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
4. Paint Technology, 15, 174 (1950).
5. Pochwalski J., Fenoplasty, PWT, Warszawa, 1955.

41. Феноло-ацетальдегидная смола

CH_3
|
CH
O O
А. $H_3C—HC$ $CH—CH_3$ $\longrightarrow 3CH_3CHO$
O
132,2

OH OH CH_3
Б. + $CH_3CHO \longrightarrow$ —⟨⟩—CH—

Реактивы		Аппаратура	
Паральдегид	100 *г*	Колба круглодонная ..	400 *мл*
Фенол	94 *г*	Холодильник обратный	
Серная кислота, конц....	1 *мл*	Холодильник Либиха ..	дл. 80 *см*
Соляная кислота, конц...	2 *мл*	Чашка для выпаривания	

А. В круглодонную колбу емкостью 400 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 100 *г* (0,75 *моль*) паральдегида (темп. кип. 124 °С) и 1 *мл* концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают на водяной бане в течение 0,5 *ч*. Затем обратный холодильник заменяют длинным холодильником Либиха (см. прим. 1) и отгоняют уксусный альдегид, причем для охлаждения сборника конденсата используют охлаждающую смесь.

Б. В круглодонную колбу емкостью 400 *мл*, снабженную обратным холодильником длиной 80 *см*, помещают 94 *г* (1 *моль*) фенола и 2 *мл* концентрированной соляной кислоты. После охлаждения колбы водой со льдом в колбу добавляют порциями 88 *г* (2 *моль*) ацетальдегида и после тщательного перемешивания смесь медленно нагревают на водяной бане. Через 3—4 *ч* нагревания содержимое колбы расслаивается; верхний слой представляет собой водный раствор непрореагировавших веществ (фенола и ацетальдегида), нижний слой содержит смолу. После охлаждения колбы верхний слой отделяют декантацией, а густую смолу переносят на фарфоровую чашку и трижды промывают порциями горячей воды по 100 *мл*. Последняя порция воды должна иметь нейтральную реакцию. Чашку со смолой помещают в сушильный шкаф и нагревают при 100—110 °С в течение 4—5 *ч*, а затем при 130 °С в течение 6 *ч*.

Выход смолы составляет около 100 *г* (0,83 *моль*), или 83% от теоретического. Продукт окрашен в желтоватый цвет (см. прим. 2) и имеет температуру размягчения по методу Кремера—Сарнова около 80 °С. Смола растворяется в ацетоне, спирте, смеси бензола со спиртом и в других органических растворителях.

Примечания. 1. Чистый ацетальдегид кипит при 20,2 °С. Через холодильник надо пропускать водопроводную воду, дополнительно охлажденную в медном спиральном змеевике, помещенном в воде со льдом.

2. Смола применяется для получения лака.

Литература

1. Андрианов К. А., Кардашев Д. А., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946.

42. Смола на основе 2,2-бис-(*п*-оксифенил)-пропана и ацетальдегида (искусственный шеллак)

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + CH_2O + CH_3CHO \longrightarrow$$

228,2

$$\longrightarrow HO-C_6H_3(-CH_2-)-C(CH_3)_2-C_6H_3(-CH(CH_3)-)-OH$$

Реактивы		Аппаратура	
2,2-Бис-(*п*-оксифенил)-пропан, или дифенилолпропан	200 *г*	Типовой прибор для конденсации с колбой емк. 500 *мл* (см. стр. 12)	
Ацетальдегид, ч.	50 *г*	Стакан химический . . .	емк. 350 *мл*
Формалин, 36%-ный	142 *мл*	Противень металлический	15×20 *см*
Соляная кислота, конц. . .	3 *г*	Ступка фарфоровая	
		Термометр до 120 °С	

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 200 *г* (0,87 *моль*) дифенилолпропана, предварительно тщательно измельченного в фарфоровой ступке. Затем приливают 50 *г* (1,14 *моль*) ацетальдегида, 142 *мл* (1,6 *моль*) 36%-ного формалина и 3 *г* (0,028 *моль*) концентрированной соляной кислоты, присоединяют обратный холодильник и нагревают колбу на водяной бане до кипения смеси. При этом содержимое колбы перемешивают энергичным встряхиванием. Кипение смеси поддерживают в течение 0,5 *ч*, после чего массу охлаждают примерно до 50 °С. В колбу вливают 300 *мл* воды, подогретой до 50 °С, энергично встряхивают смесь для промывки смолы и оставляют расслаиваться: верхний слой — водный и нижний — смоляной. Водный слой отделяют от смоляного при помощи вакуума (см. прим. 1). Аналогичным образом смолу промывают еще 2 раза. Затем промытую смолу обезвоживают под вакуумом при температуре 60—70 °С. По окончании отгонки воды (см. прим. 2) смолу быстро нагревают до 150 °С и выливают на металлический противень.

Полученная смола имеет цвет от желтого до желто-коричневого. Температура текучести выше 100 °С. Смола применяется в лакокрасочной промышленности, например, при изготовлении политур для дерева (см. прим. 3).

Выход смолы составляет 240 *г*. Смола растворима в спиртах и имеет температуру размягчения около 100 °С.

Примечания. 1. Стеклянную трубку соединяют с водоструйным насосом резиновым шлангом; конец трубки погружают в водный слой. При удалении воды необходимо следить за тем, чтобы содержимое колбы не перемешивалось.

2. Окончание отгонки устанавливают по прекращению образования капель дистиллята в холодильнике. Полностью обезвоженная смола прозрачна.

3. Лак получают растворением 40 *г* смолы в 60 *г* смеси, состоящей из 50 *г* этанола (ректификата или денатурата), 6 *г* бутанола и 4 *г* дибутилфталата (пластификатор). Растворение производится в круглодонной колбе емкостью 200 *мл*, снабженной обратным холодильником. Массу нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают до полной гомогенизации раствора. Полученный лак высыхает на воздухе за счет испарения растворителей.

Другие методы получения

Общие методы получения смол такого типа описаны в книге Лазарева и Сорокина[1].

Литература

1. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.

43. Лак из смолы на основе 2,2-бис-(*п*-оксифенил)-пропана и формальдегида, модифицированной канифолью и глицерином

а) Резольная смола

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + \xrightarrow{CH_2O} HO-C_6H_2(CH_2OH)(-H_2C-)-C(CH_3)_2-C_6H_2(-CH_2-)(CH_2OH)-OH$$

228,2

б) Глицериновый эфир аддукта резольной смолы и канифоли

левопимаровая кислота

Реактивы

2,2-Бис-(*п*-оксифенил)-пропан, или дифенилолпропан	86 *г*
Формалин, техн., 36%-ный	100 *мл*
Едкий натр, 33%-ный раствор	31 *г*
Серная кислота, техн. 10%-ная	100 *г*
Канифоль экстракционная	188 *г*
Окись магния	0,2 *г*
Глицерин, ч.	50 *г*
Окись цинка, ч.	0,5 *г*
Полимеризованное льняное масло с добавкой тунгового масла (см. опыт 95)	90 *г*
Резинат свинца (см. опыт 32)	4 *г*
Резинат марганца (см. опыт 32)	5 *г*
Резинат кобальта (см. опыт 32)	5 *г*
Терпентин	30 *г*
Бензин лаковый (темп. кип. 160 °С)	50 *г*
Азот или двуокись углерода из баллона	

Аппаратура

Типовой прибор для полиэтерификации с колбой емк. 750 *мл* (см. стр. 12)	
Баня песочная	
Пластина металлическая	10×25 *см*
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Стакан фарфоровый	емк. 300 *мл*
Ступка фарфоровая	диам. 10 *см*
Палочка стеклянная	диам. 8 *мм*

А. Смола на основе 2,2-бис-(*п*-оксифенил)-пропана и формальдегида, модифицированная канифолью и глицерином

а) Резольная смола на основе дифенилолпропана и формальдегида

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, снабженную термометром и обратным холодильником, загружают 86 *г* (0,38 *моль*) дифенилолпропана и 31 *г* (0,25 *моль*) 33%-ного раствора едкого натра; колбу помещают на водяную баню с температурой воды 20—25 °С. После того как масса приобретет эту температуру, через обратный холодильник вливают десятью порциями 100 *мл* (1,2 *моль*) 36%-ного формалина. После введения каждой порции формалина содержимое колбы перемешивают энергичным встряхиванием, постоянно поддерживая температуру 20—25 °С. По окончании загрузки формалина массу перемешивают в течение около 1 *ч* и затем выдерживают при 20—25 °С в течение 4 *ч*.

Из полученного раствора осаждают резольную смолу, прибавляя по частям 100 *г* (0,1 *моль*) примерно 10%-ного раствора серной кислоты и интенсивно перемешивая содержимое колбы встряхиванием. Затем колбу оставляют на 0,5 *ч*, после чего декантируют верхний водный слой. Полученную резольную смолу семикратно промывают холодной водой (порциями по 100 *мл*) до исчезновения сульфат-ионов в промывных водах и достижения pH=6—7, что устанавливается с помощью универсального индикатора.

Выход резольной смолы на основе дифенилолопропана и формальдегида составляет 95 *г*. Смола представляет собой твердое вещество светло-желтого цвета с температурой размягчения около 60 °С. Смолу используют для получения аддукта с канифолью.

б) Аддукт канифоли и резольной смолы на основе дифенилолпропана и формальдегида

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл* помещают 188 *г* измельченной канифоли и расплавляют при постепенном нагревании на песочной бане (см. прим. 1) при 140—150 °С. Затем нагревание прекращают и расплав охлаждают до 110—120 °С, после чего осторожно (см. прим. 2), малыми порциями, добавляют резольную смолу, предварительно подогретую на водяной бане до 60 °С (см. прим. 3). При этом наблюдается сильное вспенивание и разбрызгивание содержимого колбы. Колбу встряхивают для перемешивания массы и после того, как пена опадет и температура опустится ниже 100 °С, вводят очередную

малую порцию резольной смолы. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не будет загружено 32 *г* смолы, причем перед введением каждой порции температуру повышают до 110—120 °С. Затем колбу соединяют с холодильником (см. прим. 2 к опыту 40), включают ток двуокиси углерода, нагревают колбу до 200 °С и вводят в нее 0,2 *г* окиси магния. После этого температуру повышают до 260 °С и поддерживают в течение 3 *ч*. Когда поверхность массы освободится от пены и смола станет прозрачной (см. прим. 4), нагревание прекращают, температуру снижают до 150 °С и определяют кислотное число смолы для расчета количества глицерина, необходимого для этерификации карбоксильных групп аддукта. Выход аддукта составляет 21 *г* (так называемые альбертолевые кислоты).

в) Глицериновый эфир и аддукта канифоли и смолы на основе дифенилолпропана и формальдегида

Круглодонную двугорлую колбу емкостью 750 *мл*, содержащую 210 *г* аддукта (с кислотным числом около 120), нагревают на песочной бане до 120 °С. По достижении этой температуры через массу начинают пропускать инертный газ (азот или двуокись углерода) со скоростью, обеспечивающей перемешивание содержимого колбы. Затем температуру массы повышают до 200 °С и через боковой тубус с помощью воронки постепенно вливают 50 *г* (0,54 *моль*) глицерина, смешанного с 0,5 *г* окиси цинка; присоединяют обратный холодильник, заполненный водой с температурой 70 °С (см. прим. 5), и повышают температуру колбы до 260—270 °С. При этой температуре проводят этерификацию до получения повторного положительного результата анализа контрольной пробы (см. прим. 6). Когда кислотное число смолы понизится примерно до 25 (2—4 *ч*), обратный холодильник заменяют прямым и нагревают смесь до 300 °С, интенсивно перемешивая смолу током инертного газа. Затем в течение 5 *мин* нагревают смолу до 305 °С для удаления избытка глицерина и прекращают нагревание. Смолу, охлажденную до 150—180 °С, выливают на металлический противень.

Выход смолы на основе дифенилолпропана и формальдегида, модифицированной канифолью и глицерином, составляет около 240 *г*.

Смола имеет светло-желтый цвет, темп. разм. 100—120 °С (по Кремеру—Сарнову) и кислотное число около 20. Она может быть использована для получения масляно-смоляных лаков, отличающихся малой продолжительностью высыхания, повышенной механической прочностью и стойкостью покрытий к действию атмосферных факторов: света и воды (см. прим. 7).

Б. Лак из смолы на основе дифенилолпропана, формальдегида, льняного и тунгового масел

В фарфоровый стакан емкостью 300 *мл*, снабженный термометром до 360 °С, помещают 30 *г* измельченной в порошок смолы на основе дифенилолпропана и формальдегида, модифицированной канифолью и глицерином, и 90 *г* термически полимеризованного льняного масла с добавкой тунгового. Стакан медленно нагревают в течение 5 *мин* на песочной бане до 100—110 °С, перемешивая содержимое стеклянной палочкой (диаметром 8 *мм*). Затем температуру медленно (примерно в течение 0,5 *ч*) повышают до 280 °С и поддерживают на этом уровне 30 *мин*. После этого понижают температуру расплава примерно до 210 °С и постепенно вводят порошкообразные сиккативы: 4 *г* резината свинца, 5 *г* резината марганца и 5 *г* резината кобальта. Содержимое стакана тщательно перемешивают и нагревают в течение 0,5 *ч* при 180—200 °С. После этого обогрев выключают и при 150—160 °С в стакан при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой вливают 30 *г* терпентина и 25 *г* лакового бензина. Лак оставляют на одни сутки и затем декантируют (см. прим. 8).

Выход масляно-смоляного лака из смолы на основе дифенилолпропана и формальдегида, модифицированной канифолью и глицерином, составляет 170 *г*.

Вязкость лака при 20 °С по воронке Форда с соплом № 4 составляет 60 *сек*. Лак высыхает при комнатной температуре в течение 12 *ч* «от пыли» и через 18 *ч* полностью. Покрытия эластичны и тверды, имеют отличный блеск и хорошую адгезию к древесине и металлу (см. прим. 9). Благодаря хорошей стойкости покрытий к действию света и атмосферных факторов лаки применяют для наружных покрытий.

Примечания. 1. Песочная баня должна иметь такую высоту стенок, чтобы при разрушении колбы расплав не вылился за пределы бани.

2. В процессе введения резольной смолы наблюдается вспенивание и разбрызгивание смеси. Эту операцию следует проводить под тягой, защищая лицо щитком из органического стекла, а руки—перчатками из поливинилхлоридного пластиката.

3. Резольную смолу нагревают в стакане на водяной бане с температурой 70 °С; при этом снижается вязкость и облегчается переливание смолы.

4. Каждые 15 *мин* отбирают каплю смолы и помещают ее на часовое стекло. После охлаждения смола должна быть прозрачной и однородной.

5. См. опыт 40, прим. 2.

6. Через 1 *ч* после введения глицерина отбирают первую пробу смолы для определение кислотного числа и прозрачности. Последующие пробы отбирают через каждые 0,5 *ч*. Готовая смола прозрачна, однородна; кислотное число смолы около 20—25.

7. После добавления пластификаторов смолу растворяют в лаковом бензине или ксилоле. Пленки нестойки к действию органических растворителей и имеют недостаточную адгезию и эластичность.

8. По мере необходимости готовый лак разбавляют до малярной консистенции лаковым бензином.

9. Подобным образом готовят связующие для эмалей, однако при этом используют примерно на 20% больше масла. Эмаль получают затиранием связующего со смесью пигментов и наполнителей.

Другие методы получения

Получение аддуктов канифоли и резольных смол описано Хульцшем[1], общие методы получения модифицированных фенольных смол — Карсуэллом[2] и Коршаком[3].

Литература

1. Hultzsch K., Ber., 74, 898 (1941).
2. Carswell T., Phenoplasts, Interscience Publ. Inc., New York, 1947.
3. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд. АН СССР, 1953, стр. 481.

44. Фенольные пресспорошки

А. Новолачная смола

Реактивы		Аппаратура	
Фенол, техн.	1500 *г*	Реактор металлический (см. рис. 4)	емк. 10 *л*
Формалин, 36%-ный	960 *мл*	Противень из нержавеющей стали	
Щавелевая кислота	22 *г*		

В реактор через штуцер вводят 1500 *г* (16 *моль*) технического фенола (см. прим. 1), 960 *мл* (12,8 *моль*) 36%-ного формалина и 22 *г* (0,25 *моль*) кристаллической щавелевой кислоты. Реактор закрывается корковой пробкой (см. прим. 1). После этого включают электрическую лампочку, освещающую внутреннюю часть аппарата, пускают в ход мешалку и подают воду в обратный холодильник. Затем включают паровой вентиль и осторожно нагревают содержимое реактора примерно до 80 °C. Контроль температуры осуществляют с помощью термометра, вставленного в отверстие крышки (см. прим. 2). Содержимое реактора нагревают в течение 1 *ч* с момента начала кипения массы. Вода, вводимая с сырьем, а также выделяющаяся в процессе конденсации, удаляется отгонкой под вакуумом. С этой целью закрывают кран на линии, соединяющей аппарат с атмосферой, включают вакуумный насос и открывают кран на вакуумной линии (см. прим. 3). Отгонку заканчивают при остаточном давлении 20 *мм рт. ст.* и температуре 90—95 °C, когда проба смолы становится после охлаждения хрупкой (см. прим. 4). По окончании отгонки (около 750 *мл* дистиллята) вакуум выключают, аппарат медленно заполняют воздухом, затем отвинчивают болты, снимают крышку и, наклонив аппарат, выливают горячую расплавленную массу на противень. Реактор промывают теплым 10—20%-ным раствором едкого натра, а затем водой.

Примечания. 1. Фенол следует предварительно раздробить. Дозирование фенола можно облегчить, добавив к нему 7—9% воды и тем самым переводя его в жидкое состояние. При загрузке фенола в реактор следует пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками. Нельзя вдыхать пары фенола. Если фенол попал на кожу, его следует быстро смыть этиловым спиртом, а затем теплой водой с мылом. Вызванные фенолом ожоги трудно залечиваются и после них на коже остаются шрамы.

2. При температуре около 70 °C начинается экзотермическая реакция. Если эта реакция протекает очень бурно, содержимое реактора может быть выброшено через холодильник. Поэтому необходимо наблюдать за ходом процесса через смотровой люк и регулировать подачу в рубашку пара или (в начальной стадии) холодной воды так, чтобы жидкость в течение всего процесса спокойно кипела.

3. Вакуум следует включать медленно и осторожно. При открывании крана на вакуумной линии жидкость закипает, но через некоторое время температура понижается и остаточное давление можно уменьшить. Если жидкость кипит слишком бурно, можно уменьшить вакуум, приоткрыв кран на линии, соединяющей аппарат с атмосферой.

4. Для отбора пробы необходимо выключить вакуум и заполнить аппарат воздухом. После остановки мешалки пробу отбирают стеклянной трубкой диаметром около 0,7 *мм* и выливают на часовое стекло или кусок жести.

Б. Фенольный пресспорошок

Реактивы		Аппаратура
Новолачная смола	1000 *г*	Вальцы лабораторные с паровым обогревом
Древесная мука	1000 *г*	Мельница дисковая
Гексаметилентетрамин	120 *г*	Мельница ударная
Окись магния	10 *г*	Термокарандаши
Стеарат магния	20 *г*	Противень металлический
Сажа или краситель		

На технических весах отвешивают 1000 *г* новолачной смолы, измельченной на дисковой мельнице, 1000 *г* древесной муки, 120 *г* гексаметилентетрамина, 10 *г* окиси магния и 20 *г* стеарата магния и тщательно перемешивают на металлическом противне. К смеси добавляют в зависимости от типа пресспорошка 150 *г* активной сажи (черный пресспорошок) или 150 *г* неорганического пигмента, 100 *г* органического пигмента или 3—10 *г* красителя. Лабораторные вальцы обогревают паром так, чтобы

передний валок имел температуру 85—90 °С, а задний 95—100 °С. Затем включают привод вальцов и проверяют исправность защитной блокировки. Противень, находящийся под вальцами, накрывают картоном или упаковочной бумагой и, отрегулировав зазор между валками (1—3 *мм*), медленно засыпают предварительно приготовленную смесь. На поверхности вальцов порошок плавится и образует так называемую «шкурку». По мере присыпания смеси зазор несколько увеличивают, так чтобы после загрузки примерно 400—500 *г* задний валок был покрыт слоем массы, а в зазоре образовался небольшой избыток расплавленной смеси. Порошок, падающий с вальцов на расстеленную под ними бумагу, собирают и засыпают в зазор.

«Шкурку», которая образуется на заднем валке, время от времени разрезают ножом из латунной жести одним быстрым движением вдоль оси вращения, приподнимают, укладывают вдвое и вновь подают на вальцы (см. прим. 2). Через 5—10 *мин* после начала вальцевания «шкурку» снимают ножом с валка на противень и после охлаждения дробят и затем измельчают в порошок на мельнице ударного типа. Пресспорошок хранят в луженых бидонах с герметическими крышками. По окончании вальцевания вальцы очищают механическим способом (при выключенном приводе), а поверхность валков покрывают тонким слоем вазелина для защиты от коррозии.

Примечания. 1. Температуру вальцов можно устанавливать с помощью термистора, термокарандашей или индикаторных веществ, подбираемых по таблице (см. стр. 306).

2. Приготовление пресспорошка на вальцах требует соблюдения определенных мер предосторожности. Если вальцы находятся в движении, то не следует касаться рукой валков и материала; необходимо пользоваться деревянной лопаткой или ножом из латунной жести.

Литература

1. Redfarn C. A., Allcott A., Experimental Plastics for Students Iliffe, London, 1949, p. 20.
2. Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Госхимиздат 1954.
3. Pochwalski J., Fenoplasty, PWT, Warszawa, 1955, str. 118.

45. Мочевино-формальдегидный продукт конденсации для изготовления аппретур, предотвращающих сминание

$$H_2NCONH_2 + 2CH_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2OH}{NHCONH{-}CH_2OH}$$

60,1 120,1

Реактивы	
Формалин, техн., 36%-ный (см. стр. 371)	150 *мл* (167 *г*)
Мочевина, техн.	60 *г*
Триэтаноламин	20 *мл*
Борная кислота, ч.	5 *г*
Хлористый аммоний, техн.	1 *г*
Бисульфит натрия	30 *г*
Эмульгатор (например, Petepon G)	0,5 *г*
Карбонат натрия	2 *г*

Аппаратура	
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 300 *мл*
Термометры 0—100 °С, 2 шт.	
Стакан химический	емк. 1,5 *л*
Кристаллизатор или кювета	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
pH-метр (точность ± 0,1 pH)	
Баня водяная	
Вальцы отжимные	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 300 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, холодильником и термометром, наливают 150 *мл* (167 *г*, 2 *моль*) 36%-ного формалина и подщелачивают его триэтаноламином до pH=7,5—7,8, определяемого при помощи pH-метра. После этого загружают измельченную мочевину и включают мешалку и обогрев. Реакцию проводят в течение 3 *ч* при 45—50 °С. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. В застывшем виде смесь представляет собой белоснежную пасту, состоящую в основном из диметилолмочевины, которая осаждается вследствие недостаточной растворимости в холодной воде (см. прим. 1).

Полученная паста является исходным продуктом для приготовления растворов, которыми пропитывают ткани. Паста стабильна в течение нескольких месяцев при хранении в закрытом сосуде при комнатной температуре.

Пропиточный состав получают растворением пасты (около 240 *г*) в 760 *мл* теплой воды; к раствору добавляют около 30 *г* бисульфита натрия (см. прим. 2), 5 *г* борной кислоты и 1 *г* хлористого аммония. pH этого раствора составляет 6,1—6,4. Если pH слишком высок, следует добавить несколько большее количество хлористого аммония. Стабильность состава при комнатной температуре — около 6 *ч*.

Состав подогревают примерно до 30 °С и переливают в прямоугольную плоскую фарфоровую кювету. Через раствор пропускают ткань, на которую необходимо нанести аппретуру, предотвращающую сминание (см. прим. 3). Затем избыток раствора удаляют при помощи отжимных валков. Скорость пропускания ткани через раствор должна обеспечивать ее равномерную пропитку. Зазор отжимных валков устанавливают так, чтобы количество смолы, остающейся на ткани, составляло 7—10% от ее массы.

Ткань сушат сначала при 70—80 °С в течение 60 *мин*, затем 5 *мин* при 140 °С для завершения процесса отверждения мочевино-формальдегидной смолы. После этого ткань тщательно промывают в течение 20 *мин* водой, подогретой до 40—50 °С и содержащей 2 *г/л* соды и 0,5 *г/л* эмульгатора; промытую ткань медленно высушивают в теплом помещении.

Примечания. 1. Продукт представляет собой суспензию диметилолмочевины и небольшого количества монометилолмочевины в воде, в его состав входит также некоторое количество формиата триэтаноламина, метанола и свободного формальдегида.

2. Бисульфит добавляют в раствор для связывания свободного формальдегида. Для расчета количества бисульфита натрия необходимо предварительно определить содержание свободного формальдегида в растворе.

3. Аппретура, предотвращающая сминание, применяется для хлопчатобумажных тканей и тканей из вискозного шелка. Для шерстяных и шелковых тканей эту аппретуру не используют. Аппретура проникает внутрь волокон целлюлозы и поэтому очень незначительно влияет на мягкость на ощупь, газо- и воздухопроницаемость, способность к водопоглощению и крашению и т. д. Испытание эффективности аппретуры основано на измерении так называемого угла смятия до и после нанесения аппретуры. Метод испытания описан в польском стандарте PN-54/P-04737.

Другие методы получения

Получение продуктов поликонденсации мочевины, предназначенных для аппретирования тканей, основано на реакции формальдегида с мочевиной при таких условиях, которые исключают образование нерастворимых продуктов или высокомолекулярных соединений, не способных проникать внутрь волокон. В связи с этим поликонденсацию проводят при относительно низкой температуре (ниже 60 °С) в слабоосновной среде. Подщелачивание формалина едким натром или аммиаком не дает хороших результатов вследствие снижения pH во время процесса, тогда как подщелачивание триэтаноламином обеспечивает постоянство pH.

Для полного отверждения мочевино-формальдегидной смолы во время сушки ткани необходимо понизить pH среды. Для этого добавляют различные кислотные катализаторы, например $NH_4H_2PO_4$, $ZnCl_2$ и др. Хорошие результаты получаются при применении борной кислоты и хлористого аммония.

Литература

1. Англ. пат. 291473.
2. Majzner J., Jędrusiak Z., Przem. Włókienniczy, 10, 319 (1956).
3. Majzner J., Jędrusiak Z., Brzeziński Jerzy, Przem. Włókienniczy, 11, 285 (1957).
4. Brzeziński Jan, Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960.

46. Мочевино-формальдегидная смола, модифицированная бутанолом

$$\underset{60,1}{\begin{array}{c}NH_2\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array}} + 2CH_2O \longrightarrow \underset{120,1}{\begin{array}{c}NH-CH_2OH\\|\\CO\\|\\NH-CH_2OH\end{array}} \xrightarrow{+2C_4H_9OH} \underset{232,4}{\begin{array}{c}NH-CH_2OC_4H_9\\|\\CO\\|\\NH-CH_2OC_4H_9\end{array}}$$

$$\underset{232,4}{\begin{array}{c}NH-CH_2OC_4H_9\\|\\CO\\|\\NH-CH_2OC_4H_9\end{array}} \longrightarrow \begin{array}{c}-N-CH_2OC_4H_9\\|\\CO\\|\\NH-CH_2-\end{array}$$

Реактивы

Мочевина	30 *г*
Формалин, 36%-ный	90 *мл*
Бутанол	160 *мл* (130 *г*)
Фталевый ангидрид	0,7 *г*
Едкий натр, 10%-ный раствор	10 *мл*

Аппаратура

Прибор для конденсации (см. стр. 12)
Холодильник обратный
Термометр

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, наливают 90 *мл* (1,1 *моль*) 36%-ного формалина и добавлением нескольких миллилитров 10%-ного раствора едкого натра устанавливают pH = 7,5—8 (по универсальному индикатору). Затем смесь нагревают на водяной бане до 50 °С и при непрерывном перемешивании (см. прим. 1) пятью порциями всыпают 30 *г* (0,5 *моль*) хорошо измельченной мочевины. Смесь нагревают в течение 10 *мин* до 70 °С, после чего в колбу вводят 160 *мл* (130 *г*, 1,8 *моль*) бутанола, в котором растворено 0,7 *г* фталевого ангидрида. После тщательного перемешивания смесь в течение примерно 0,5 *ч* нагревают до кипения (92—96 °С). Содержимое колбы расслаивается на два слоя: верхний — смоляной и нижний — водный. Массу охлаждают в течение 0,5 *ч* и затем при помощи вакуум-насоса (см. прим. 2) отделяют водный слой от смоляного. Далее в колбу вливают 300 *мл* теплой воды (50 °С), смесь перемешивают и оставляют до разделения слоев. После расслоения водный слой отделяют от смоляного при помощи вакуум-насоса. Смолу промывают еще 3 раза. Промытую смолу обезвоживают под вакуумом при повышенной температуре (не выше 70 °С) до тех пор, пока отгоняемая вода не станет прозрачной и не будет достигнута определенная концентрация смолы в растворе (см. прим. 3).

Выход мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом (50%-ный раствор в бутаноле), составляет 170 *г*.

Смолу применяют для тех же целей, что и меламино-формальдегидную смолу (см. опыт 48). Бесцветные покрытия, полученные из мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом и дополнительно пластифицированной (например, глифталевым пластификатором, модифицированным касторовым маслом, см. опыт 98), стойки к действию воды и атмосферных факторов.

Примечания. 1. При больших загрузках целесообразно применять механическую мешалку.

2. См. прим. 1, 2 к опыту 42.

3. На первой стадии отгоняется мутная азеотропная смесь бутанола с водой (см. прим. 2 к опыту 42).

Другие методы получения

Методы получения мочевино-формальдегидных смол описаны Лазаревым[1], а также Бжезиньским и Виршпей[2].

Литература

1. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
2. Brzeziński J., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960, str. 293.

47. Меламино-формальдегидная смола

$$C_3N_3(NH_2)_3 \; (126{,}1) + 3CH_2O \longrightarrow C_3N_3(NH{-}CH_2OH)_3 \; (216{,}2)$$

$$n\,HOCH_2{-}NH{-}C_3N_3(NH{-}CH_2OH)_2 \; (216{,}2) \longrightarrow [{-}CH_2{-}NH{-}C_3N_3(NH{-}CH_2OH)(NH{-}CH_2O{-}){-}]$$

Реактивы		Аппаратура	
Формалин, 36%-ный (см. прим. 1)	225 *мл* (250 *г*)	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 600 *мл*
Меламин, техн.	126 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Едкий натр, 2 н. раствор	6 *мл*	Термометр до 100 °C, 2 шт.	
		Стакан химический	емк. 50 *мл*
		Бюретка	емк. 25 *мл*
		Пипетка	емк. 5 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 600 *мл* вводят 225 *мл* (250 *г*, 3 *моль*) 36%-ного формалина и нейтрализуют его, добавляя 2 н. раствор едкого натра в присутствии универсального индикатора, до достижения pH = 7,0. Количество едкого натра можно приблизительно рассчитать по кислотности формалина (см. прим. 1).

По достижении pH=7,0 дополнительно добавляют едкий натр в количестве, равном 1/4 объема, использованного для нейтрализации формалина (после этой операции pH составляет около 8,5).

Затем в колбу всыпают 126 *г* (1 *моль*) тонко измельченного меламина, присоединяют к колбе мешалку с ртутным затвором, обратный холодильник и термометр и помещают колбу на водяную баню; после включения механической мешалки смесь нагревают до темп. кип. (около 92—96 °C).

Контроль процесса конденсации осуществляют путем анализа проб, отбираемых с момента растворения меламина (см. прим. 2).

Продолжительность конденсации при температуре кипения, начиная с момента растворения меламина и до завершения процесса (см. прим. 2), колеблется в достаточно широких пределах: от 0,5 до 5 *ч*. Конденсацию прерывают охлаждением смолы до комнатной температуры (см. прим. 3).

В процессе конденсации необходимо проверять pH системы. Если величина pH ниже 7,0, добавляют незначительное количество 2 н. раствора NaOH до достижения pH=7,5—8,0 (см. прим. 4 и 5).

Примечания. 1. Анализ формалина описан на стр. 371. Наряду с содержанием формальдегида следует определять кислотность.

2. В первую очередь находят степень поликонденсации смолы, измеряя время до помутнения пробы, а затем определяя совместимость смолы с водой.

В зависимости от назначения смолы и требований к ее стабильности реакцию можно проводить до достижения различной степени поликонденсации.

Метилольные производные меламина, образующиеся на первой стадии реакции присоединения, с трудом растворяются в реакционной системе и выделяются при ее охлаждении. По мере протекания реакции поликонденсации образуются более высокомолекулярные продукты, в присутствии которых вы-

деление метилольных производных меламина замедляется. Поэтому капля раствора продукта поликонденсации, помещенная на часовое стекло, вначале мутнеет сразу же после охлаждения, а затем через 3—25 и более минут. Соответствующие пробы отбирают через каждые 10 *мин*; время до помутнения регистрируют. Первоначально продукт поликонденсации неограниченно растворим в воде. По мере увеличения степени поликонденсации продукт приобретает гидрофобные свойства и мутнеет при добавлении воды. По достижении времени помутнения пробы, превышающего 15 *мин*, последующие пробы испытывают через каждые 10 *мин* на совместимость с водой. Первоначально каплю смолы разбавляют большим количеством воды (температура около 20 °С). Если эта проба мутнеет, совместимость последующих проб определяют количественно: 5 *мл* продукта, отбираемого пипеткой, вливают в химический стакан емкостью 50 *мл*, охлаждают до 20 °С, после чего из бюретки добавляют дистиллированную воду до появления стойкого помутнения. Совместимостью называют соотношение объемов воды и смолы в критической точке.

Если продукт предназначается для использования в текстильной промышленности (аппретуры, предотвращающие сминание) или в бумажной промышленности, процесс можно заканчивать на стадии получения метилольных производных меламинов (по достижении времени помутнения, равного 3—5 *мин*). Конденсацию клеевых смол прекращают при совместимости с водой, равной 3—5; смолу для пресспорошков конденсируют до достижения совместимости 2—3, а для слоистых пластиков 0,5—1.

3. Водный раствор меламиновой смолы представляет собой сложную неустойчивую систему, в которой при хранении происходят изменения физического характера (выпадение осадков, гелеобразование) и химические изменения (дальнейшая конденсация).

Стабильность продуктов поликонденсации, т. е. время, в течение которого они остаются прозрачными и жидкими при комнатной температуре, зависит от степени поликонденсации смолы и колеблется от нескольких минут до нескольких десятков минут для смол, растворимость которых в воде неограниченна, и до нескольких дней для смол с малой совместимостью (ниже 1).

4. Анализ готовой смолы, как правило, не проводят. Смола представляет собой смесь соединений с различным содержанием метилольных групп и различной степенью поликонденсации. Присутствующий в формалине метанол частично метилирует метилольные группы смолы. Часть формальдегида остается в свободном состоянии вследствие равновесного характера реакции присоединения формальдегида к меламину. Определение содержания свободного формальдегида можно проводить сульфитным или иодометрическим методом (см. стр. 371).

5. Выход смолы составляет практически 100%. При определении содержания сухого остатка получают различные результаты, зависящие от метода сушки. Выход сухого вещества по отношению к суммарному количеству меламина и формальдегида составляет около 80%.

Другие методы получения

При получении меламино-формальдегидной смолы меламин и формальдегид применяют в соотношении, равном 1 к 2—6. Наиболее часто это соотношение составляет 1 : 2,5—3. Методы получения смол впервые описаны Гамсом, Видмером и Фишем[1]. Влияние чистоты и состава исходного сырья, степени измельчения меламина, температуры и pH среды на скорость и характер протекания поликонденсации рассматривает Мишо[2]. Сведения о свойствах, получении и применении меламиновых смол содержатся в монографии Бжезиньского и Вирпши[3].

Литература

1. Gams A., Widmer G., Fisch W., Helv. Chim. Acta, 24, 302 E (1941).
2. Michaud M., Kunststoffe, 47, 636 (1957).
3. Brzeziński J., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960.

48. Лакокрасочные материалы на основе меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом

А. Меламино-формальдегидная смола, модифицированная бутанолом

$$C_3N_3(NH_2)_3 + CH_2O + C_4H_9OH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \text{—}CH_2\text{—}N(CH_2OC_4H_9)\text{—}C_3N_3\text{—}N(CH_2OC_4H_9)_2 \ldots N(CH_2\text{—})(CH_2OC_4H_9)$$

Реактивы	
Меламин	50 *г*
Формалин, 36%-ный	260 *мл*
Бутанол	495 *мл* (400 *г*)
Толуол	50 *г*
Ксилол, техн.	50 *г*
Глифталевая смола, модифицированная касторовым маслом (см. опыт 98)	30 *г*
Едкий натр, 10%-ный раствор	10 *мл*
Фосфорная кислота, 75%-ная	20 *мл*
Цинковые белила	30 *г*
Ультрамарин	0,02 *г*

Аппаратура	
Прибор для поликонденсации (см. стр. 12)	
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 750 *мл*
Стаканы химические, 2 шт.	емк. 50 и 500 *мл*
Ступка фарфоровая . . .	диам. 10 *см*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, вливают 260 *мл* (3,1 *моль*) 36%-ного формалина; затем колбу нагревают на водяной бане до 60—80 °С. После этого к раствору добавляют несколько миллилитров 10%-ного раствора едкого натра до достижения pH=8—8,5 (по универсальному индикатору), включают мешалку и вводят в колбу пятью порциями 50 *г* (0,398 *моль*) меламина. Содержимое колбы нагревают, поддерживая температуру 70 °С. По окончании растворения меламина (не более 10 *мин*) смесь выдерживают дополнительно в течение 10 *мин* при 70 °С, после чего в колбу вливают тремя порциями 300 *г* (370 *мл*, 4 *моль*) бутанола, предварительно подкисленного до pH=5 (по универсальному индикатору) фосфорной кислотой. Затем смесь нагревают до температуры кипения (около 92—96 °С) и выдерживают при этой температуре до разделения на два слоя: верхний — смоляной и нижний — водный. Признаком расслоения является помутнение массы. Когда масса расслоится, обогрев прекращают и смесь оставляют для охлаждения и окончательного разделения. Водный слой отделяют от смоляного с помощью вакуум-насоса (см. прим. 1). Затем в колбу вливают 300 *мл* воды, нагретой примерно до 50 °С, энергично перемешивают содержимое колбы для лучшей промывки раствора смолы в бутаноле, после чего мешалку выключают и вновь оставляют смесь для разделения ее на два слоя: верхний — смоляной и нижний — водный. Нижний слой отделяют от смоляного с помощью вакуум-насоса и дважды промывают раствор смолы.

Промытый раствор (в бутаноле) меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом, обезвоживают под вакуумом. Отгонку под вакуумом проводят на водяной бане при температуре, не превышающей 70 °С, до тех пор, пока не начнет отгоняться прозрачный дистиллят (см. прим. 2). Полученный раствор смолы в бутаноле оставляют на несколько дней, после чего декантируют (см. прим. 3).

Выход 50%-ного раствора смолы в бутаноле составляет 260 *г*. Приготовленный раствор меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом, используют для получения лаков (см. прим. 4).

Б. Меламиновый лак

В химический стакан емкостью 50 *мл* помещают 15 *г* глифталевой смолы (см. прим. 5), модифицированной касторовым маслом (см. опыт 98), и при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой нагревают на электроплитке до 90 °С. Затем

в стакан вливают 20 *г* (25 *мл*) бутанола и перемешивают смесь в течение 5 *мин* до полного растворения глифталевого пластификатора. Параллельно в химическом стакане емкостью 500 *мл* нагревают 200 *г* 50%-ного раствора меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом, и по достижении примерно 80 °С приливают горячий 50%-ный раствор пластификатора. После тщательного перемешивания содержимого стакана выключают обогрев и готовый лак охлаждают.

Выход меламинового лака составляет 220 *г* (см. прим. 6).

Лак представляет собой прозрачную жидкость слегка желтоватого цвета. Он является термореактивным (см. прим. 7). После нанесения на очищенную и обезжиренную поверхность лак сушат в течение примерно 15 *мин* на воздухе для удаления растворителей. Затем лакированный предмет помещают в сушильный шкаф, где лак отверждают в течение 5 *мин* при 120 °С, 10 *мин* при 140 °С и 5 *мин* при 160 °С. Полученное бесцветное покрытие имеет хороший внешний вид и хорошую стойкость к действию света и воды. Лак используют для получения покрытий по металлу.

Деревянные предметы (мебель, полы и т. д.) покрывают меламиновым лаком с добавкой около 5% фосфорной кислоты (75%-ной). Кислоту добавляют непосредственно перед использованием лака (см. прим. 8). Покрытие высыхает при комнатной температуре «от пыли» в течение 4 *ч* и полностью — за 12 *ч*. Защитные покрытия имеют хороший внешний вид; они тверды и стойки к действию воды.

В. Меламиновая эмаль

Глифталевую смолу, модифицированную касторовым маслом, в виде 50%-ного раствора в бутаноле (см. опыт 98) совмещают в количестве 25 *г* (так же, как при получении меламинового лака) с 25 *г* 50%-ного раствора в бутаноле меламино-формальдегидной смолы, модифицированной бутанолом (см. опыт 48), и получают 50 *г* меламинового пленкообразующего. После декантации охлажденного пленкообразующего его перетирают в ступке с хорошо растертой смесью 30 *г* цинковых белил и 0,02 *г* ультрамарина. Полученную эмаль разбавляют до требуемой консистенции смесью из 1 ч. бутанола и 1 ч. ксилола.

Выход белой меламиновой эмали с вязкостью около 60 *сек* по воронке Форда с соплом № 4 и кроющей способностью около 150 *г/м*^{2} составляет около 80 *г*.

Эмаль высыхает при 160 °С в течение 30 *мин*. Покрытие отличается стойкостью к действию воды, света и температуры до 200 °С. Эмаль используют для получения покрытий на металли-

ческих поверхностях машин, точной аппаратуры, радиодеталей и холодильников.

Примечание. 1. См. прим. 1 к опыту 42.

2. На первой стадии отгонки получают мутный дистиллят, содержащий воду. Образование прозрачного дистиллята можно считать критерием обезвоживания смолы. Дистиллят может быть испытан на содержание воды с помощью ксилольной пробы. С этой целью отбирают несколько миллилитров только что отогнанного дистиллята и встряхивают его в пробирке с равным количеством ксилола. Помутнение смеси свидетельствует о присутствии воды. Однако такое определение сопряжено с некоторыми трудностями (при этом необходимы соответствующие вакуумные сборники). После обезвоживания смолы отгонку продолжают до удаления из раствора избытка бутанола. Бутанол отгоняют в количестве, соответствующем заданной концентрации смолы. В описанном случае следует отогнать около 350 *г* дистиллята, состоящего из бутанола, воды и избытка непрореагировавшего формальдегида.

3. Декантацию применяют для удаления незначительных количеств нерастворимых примесей (например, минеральных солей). Раствор можно также очистить фильтрованием на вакуумном фильтре или центрифугированием.

4. Совмещением полученного раствора с растворами полиэпоксидов, полиэфиров и полиамидов или путем пластификации соответствующими пластификаторами можно получить высококачественные лаковые пленки, характеризующиеся стойкостью к действию света и воды и хорошими механическими свойствами.

5. Для пластификации меламино-формальдегидной смолы можно применять тунговое и льняное полимеризованное масла; наиболее целесообразно использовать невысыхающие глифталевые смолы, из которых лучшими являются смолы, модифицированные насыщенными высшими жирными кислотами. Глифталевый пластификатор, модифицированный касторовым маслом, также обладает хорошими свойствами и находит широкое применение.

6. Цвет лака зависит от окраски пластификатора, так как меламино-формальдегидная смола бесцветна.

7. Термореактивные лаки высыхают в результате реакций поликонденсации или полимеризации, протекающих под действием катализаторов (например, кислот), инициаторов или тепла.

8. В том случае, если лак не имеет требуемой консистенции и его нанесение затруднительно (следы кисти на поверхности, пузыри), следует разбавить его смесью такого состава: бутанол—25 вес. ч., толуол—50 вес. ч., ксилол—25 вес. ч. Разбавление производят постепенно, контролируя свойства лака после введения каждой порции разбавителя (вязкость по воронке Форда с соплом № 4 равна 20—60 *сек* в зависимости от предполагаемого метода нанесения).

Другие методы получения

Методы получения меламино-формальдегидных лаков широко освещены в литературе[1–3]. Обзор методов опубликован Сикорским[4], теоретические основы процесса получения и свойства лаков приведены в работах Сикорского, а также Бжезиньского и Вирпши[5].

Литература

1. Gams A., Widmer G., Helv. Chim. Acta, **24**, 302 (1941).
2. Brzeziński J., Przem. Chem., **33**, 360 (1954).

3. Kappelmaier G., Paint. Oil Chem. Rev., **3**, 8 (1948).
4. Sikorski R. T., Wiad. Chemiczne, **10**, 235—272 (1956).
5. Brzeziński J., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960, str. 41, 288.

49. Смола на основе дициандиамида

$$\underset{84{,}0}{H_2N{-}\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}{=}N{-}C{\equiv}N} + 2CH_2O \longrightarrow \underset{144{,}0}{HOCH_2{-}NH{-}\overset{NH{-}CH_2OH}{\overset{|}{C}}{=}N{-}C{\equiv}N}$$

$$n\,HOCH_2{-}NH{-}\overset{NH{-}CH_2OH}{\overset{|}{C}}{=}N{-}C{\equiv}N \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH_2{-}NH{-}\underset{\underset{N{-}C{\equiv}N}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2OCH_2{-}NH{-}\underset{\underset{N{-}C{\equiv}N}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2O-$$

Реактивы		Аппаратура	
Формалин, техн., 36%-ный	150 *мл* (167 *г*)	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 400 *мл*
Дициандиамид	84 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Углекислый гуанидин	1,5 *г*	Холодильник обратный	
		Термометр 0—100 °С	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 400 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, помещают 84 *г* (1 *моль*) дициандиамида и 1,5 *г* углекислого гуанидина, вливают 150 *мл* (2 *моль*) 36%-ного формалина и нагревают содержимое колбы до кипения на водяной бане (см. прим. 2 к опыту 47).

Смола на основе дициандиамида и формальдегида, получаемая при этих условиях, быстро приобретает гидрофобные свойства, и после 50—90 *мин* кипения количество воды, содержащееся в продукте конденсации, оказывается достаточным для того, чтобы вызвать после охлаждения массы выпадение гидрофобной фракции (см. прим. 1). Конденсацию продолжают в течение 30 *мин* с момента помутнения пробы гидрофобной смолы.

Чтобы избежать расслоения смолы при получении прессматериалов, пропитку наполнителей следует проводить при повышенных температурах, например в обогреваемом смесителе (см. прим. 2).

Примечания. 1. Смола представляет собой смесь соединений с различным содержанием метилольных групп и разной степенью поликонденсации. После охлаждения смесь разделяется на водный слой и гидрофобную хрупкую смолу.

2. Выход смолы составляет практически 100% от суммарного количества используемых веществ. Однако в системе остается некоторое количество свободного формальдегида.

Другие методы получения

Методы получения, свойства и области применения смол и пластмасс на основе дициандиамида широко освещены в монографии Бжезиньского и Вирпши[1].

Литература

1. Brzeziński J., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 190

50. Мочевино-формальдегидный клей для дерева

А. Получение смолы

$$\underset{60{,}1}{H_2N{-}C(=O){-}NH_2} + 2CH_2O \longrightarrow \underset{120{,}1}{HOCH_2{-}NH{-}C(=O){-}NH{-}CH_2OH} \longrightarrow \left[{-}N(CH_2OCH_2{-}){-}C(=O){-}N(CH_2OCH_2{-}){-}\right]$$

Реактивы

Мочевина (см. прим. 1) . .	60 *г*
Формалин, 36%-ный	166 *мл*
Едкий натр, 2 н. раствор	
Перекись водорода, 3%-ная (см. прим. 2)	2,4 *мл*
Универсальный индикатор с колориметрической шкалой (см. прим. 3)	

Аппаратура

Прибор для поликонденсации (см. стр. 12)	
Колба круглодонная двугорлая	емк. 300 *мл*
Холодильник обратный	
Термометр	

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 500 *мл* вливают 166 *мл* (2 *моль*) 36%-ного формалина, который нейтрализуют 2 н. раствором едкого натра до pH=7,0, и добавляют 60 *г* (1 *моль*) мочевины. После полного растворения мочевины проверяют pH раствора, который должен составлять 7,0 (см.

прим. 4). Содержимое колбы нагревают на асбестовой сетке так, чтобы довести его до кипения в течение 10—15 *мин*. Момент достижения 70 °C принимают за начало первой стадии конденсации, которая продолжается 30 *мин*; при этом поддерживают спокойное кипение раствора. Перед окончанием этой стадии проверяют pH раствора, который должен равняться 6,2—6,4.

По окончании начальной стадии конденсации к спокойно кипящему раствору по каплям добавляют 2,4 *мл* (0,002 *моль*) 3%-ной перекиси водорода. Через 15 *мин* после введения перекиси водорода определяют pH, который должен составлять 4,8—5,2. Спустя 10 *мин* после этого определяют совместимость смолы (см. прим. 5). Поликонденсацию считают законченной, когда совместимость составляет 3 при получении 60%-ного клея и 1 при получении 40%-ного клея. По достижении требуемых показателей pH смолы сразу же доводят до 7,0—7,2 добавлением 2 н. раствора NaOH.

Полученная смола представляет собой 36%-ный водный раствор, который концентрируют под вакуумом (для получения 40%-ного клея отгоняют 20 *г* воды, 60%-ного — 85 *г*). Отгонку следует проводить под вакуумом при температуре не выше 60 °C.

Выход составляет 200 *г* 40%-ной или 135 *г* 60%-ной смолы. Смола обладает следующими свойствами (см. прим. 6):

	40%-ная смола	60%-ная смола
pH	7,0—7,2	7,0—7,2
Вязкость при 20 °C, *спз*, не менее	80	600
Совместимость	3,0—1,0	Менее 1,0
Относительная плотность при 20 °C	1,18	1,26
«Жизнеспособность» при 80 °C, *ч*, не менее	4	3
Время отверждения, *мин*	—	45

Смола с добавкой соответствующих отвердителей используется в качестве клея для дерева; 40%-ный клей применяется для горячей склейки, 60%-ный клей — как для горячей, так и для холодной склейки.

Б. Приготовление клея и склеивание

Приготовление клея заключается в смешении смолы с наполнителем и отвердителем. Чаще всего в качестве наполнителя используется ржаная мука.

Смолу тщательно (желательно с помощью механической мешалки) смешивают с наполнителем, затем добавляют отвердитель (см. прим. 7) и, в случае необходимости, воду.

Пример 1. Для приготовления 60%-ного клея для склейки на холоду и при умеренно повышенной температуре используют следующие компоненты:

60%-ная смола, *г*	100
Ржаная мука, *г*	5
Отвердитель (20%-ный раствор хлористого аммония), *г*	10

«Жизнеспособность» смеси 30 *мин*

Пример 2. Для приготовления 40%-ного клея для горячей склейки берут следующие компоненты:

40%-ная смола, *г*	100
Ржаная мука, *г*	30—50
Медленно действующий отвердитель (10%-ный раствор хлористого аммония с добавкой мочевины), *г*	10
Вода, *г*	0—30

«Жизнеспособность» смеси 16 *ч*

Пример 3.

40%-ная смола, *г*	100
Ржаная мука, *г*	30
Отвердитель (20%-ный раствор хлористого аммония), *г*	10

«Жизнеспособность» смеси до 2 *ч*

При склеивании следует использовать древесину, влажность которой колеблется в пределах 6—12%. Холодную склейку проводят при 20 °С под давлением от 3 до 8 *кгс/см*², горячую — при 95 °С под давлением 8—20 *кгс/см*². Величина давления зависит от твердости древесины; при использовании твердой древесины применяют повышенное давление.

Продолжительность горячего прессования при облицовке составляет 8—10 *мин*, а при фанеровке 6—8 *мин*. При холодной склейке продолжительность прессования 2 *ч*. Конечные показатели прочности достигаются по крайней мере через 12 *ч*.

Примечания. 1. Пригодность мочевины для получения смол можно оценить следующим образом[1].

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл* вливают 83 *мл* (1 *моль*) 36%-ного формалина, нейтрализованного до pH=7,0, и добавляют 30 *г* (0,5 *моль*) мочевины. После полного растворения мочевины pH должен составлять 7,0 или немного меньше (см. прим. 4). Затем раствор нагревают в течение 2 *ч* с обратным холодильником. Через 45 *мин* после включения обогрева pH составляет 6,2—6,4. В процессе нагревания раствор должен оставаться прозрачным. Если это условие соблюдается, то мочевину можно использовать для синтеза.

Помутнение раствора после нагревания в течение 2 *ч* и последующего охлаждения является нормальным явлением (выделение метилольных производных).

2. Концентрация перекиси водорода должна быть точно известна.

3. Приготовление универсального индикатора Богена и устройство колориметрической шкалы описано Флеровым и Озимовым[2].

4. При незначительном отклонении pH следует добавить 2 н. раствор NaOH или 2 н. раствор HCl и вновь установить pH=7,0.

Значительное изменение pH, например 6,0 или 8,0 (см. прим. 1), может вызываться случайными загрязнениями; поэтому опыт следует повторить.

5. Определение совместимости выполняется следующим образом: в пробирку отвешивают 2 *г* смолы, охлаждают ее до 20 °С и титруют водой до появления стойкого помутнения. При титровании воду добавляют не каплями, а по 1 *мл*. Если после добавления 15 *мл* воды не наблюдается помутнения, совместимость считается неограниченной.

Если помутнение наблюдается при добавлении меньшего количества воды, совместимость рассчитывают по формуле

$$S = \frac{\text{мл } H_2O}{\text{г смолы}}$$

6. Методы исследования смолы

pH определяют с помощью универсального индикатора с колориметрической шкалой. Вязкость определяют с помощью вискозиметра Хепплера, плотность—ареометром. Высаждаемость—см. прим. 5.

«Жизнеспособность» при 80 °С находят так: на часовое стекло отвешивают (на технических весах) 5 *г* смолы; навеску выдерживают в термостате при 80—82 °С, перемешивая смолу через каждые 15 *мин*. «Жизнеспособность» рассматривают как время до момента гелеобразования смолы.

Время отверждения определяется следующим образом. На часовое стекло отвешивают 5 *г* смолы и при перемешивании к смоле добавляют 0,5 *мл* 10%-ного водного раствора NH_4Cl. Смесь выдерживают при комнатной температуре, перемешивая через каждые 5 *мин*. За время отверждения принимают время в минутах от момента добавления раствора NH_4Cl до момента гелеобразования.

7. Отвердители для мочевино-формальдегидного клея являются промышленными продуктами. Заводы-изготовители сопровождают их инструкциями по использованию.

Литература

1. Rabek T. I., Malczewski J., Przem. Chem., 37, 353 (1958).
2. Флеров К. В., Озимов Б. В., ЖОХ, 18, 18 (1948).

51. Пресспорошок на основе меламино-формальдегидной смолы

А. Меламино-формальдегидная смола

Реактивы		Аппаратура	
Меламин, техн.	1260 *г*	Металлический реактор (см. стр. 14)	емк. 10 *л*
Формалин, 36%-ный	2250 *мл*		
Аммиак, 25%-ный раствор			
Едкий натр, 1 н. раствор		Стакан химический	емк. 3 *л*

В химический стакан емкостью 3 *л* вливают 2250 *мл* (30 *моль*, 2470 *г*) 36%-ного формалина и нейтрализуют его 1 н. раствором едкого натра до pH=7,0—7,5 по универсальному индикатору (см. прим. 1). Формалин вливают в реактор и добавляют 1260 *г* (10 *моль*) меламина и 6 *мл* (0,84 *моль*) 25%-ного раствора аммиака (d=0,88 *г/см*^{3}). После включения мотора мешалки и подачи воды в обратный холодильник реакционную смесь медленно нагревают до кипения, подавая в рубашку пар. Экзотермическая реакция начинается при температуре около 70 °С (см. прим. 2). Содержимое реактора выдерживают при температуре кипения в течение примерно 30 *мин*, регулируя подачу пара или воды. По окончании конденсации под вакуумом (остаточное давление 20—30 *мм рт. ст.*) отгоняют около 2 *л* воды и получают густой сироп (консистенция глицерина) в количестве около 1600 *г*.

Примечания. 1. Не следует добавлять индикатор ко всему количеству формалина, так как это может вызвать нежелательное окрашивание пресс-материала. Из стакана стеклянной трубкой отбирают несколько миллилитров формалина в небольшую пробирку, добавляют 2—3 капли индикатора и оценивают pH с помощью цветовой шкалы.

2. Только при этой температуре меламин растворяется полностью.

Б. Пресспорошок

Реактивы		Аппаратура
Меламиновая смола	1400 *г*	Смеситель лабораторный
Древесная мука 1-го сорта или измельченная сульфитная целлюлоза	455 *г*	Мельница для измельчения целлюлозы
Хлорацетамид	30 *г*	Мельница дисковая или шаровая
Стеарат магния	15 *г*	
Пигмент или краситель	10—20 *г*	
Едкий натр, 1 н. раствор		

В смесителе в течение 1 *ч* смешивают 1400 *г* жидкой меламиновой смолы с 455 *г* сульфитной целлюлозы, измельченной на мельнице. Добавляя пипеткой по каплям 1 н. раствор NaOH, устанавливают pH смеси, 7—7,5 по универсальному индикатору (см. прим. 1). К нейтрализованной смеси добавляют 30 *г* хлорацетамида, 15 *г* стеарата магния и 10—20 *г* красителя (в виде концентрированного раствора в соответствующем растворителе) или пигмента. После перемешивания массы в смесителе в течение около 30 *мин* ее переносят на лабораторные вальцы, нагретые до 70—80 °С. Материал на вальцах разрезают несколько раз ножом, складывают и снова подают в зазор между вальцами. Операцию повторяют многократно до тех пор, пока масса не

станет достаточно однородной и приобретет блеск (но не более 15—20 *мин*). Материал снимают с вальцов, кладут на противень для остывания, измельчают на дисковой или шаровой мельнице (см. прим. 2) и просеивают на сите (16 *отв/см*^{2}). Выход составляет около 1700 *г*.

Примечания. 1. Пробу из смесителя растирают в чашке и добавляют 2—3 капли универсального индикатора. Не следует вводить индикатор в смеситель, так как это может вызвать окрашивание пресспорошка в розовый цвет.

2. Смеситель, мельницу и вальцы необходимо перед использованием тщательно очистить. Даже небольшие количества загрязнений могут вызвать появление на поверхности изделий точек, пятен или полос инородной окраски, если прессизделия изготовляют из белого порошка или порошка, окрашенного в светлые тона.

Литература

1. Redfarn C. A., Allcott A., Experimental Plastics for Students, Iliffe, London, 1949, p. 66.
2. Brzeziński J., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960, str. 150.

52. Пенопласт на основе мочевино-формальдегидной смолы

Реактивы		Аппаратура	
Мочевина (см. прим. 1)	30 *г*	Колба круглодонная двугорлая	емк. 250 *мл*
Формалин, 36%-ный	83 *мл*	Холодильник обратный	
Глицерин	2,5 *г*	Термометр	
Фосфорная кислота, 60%-ная	4,5 *мл*	Чашка	диам. 200 *мм*
Резорцин	0,8 *г*	Веничек для взбивания пены	
Эркантол BX (некаль)	4 *г*		
Едкий натр, 0,1 н. раствор			

А. Смола

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 30 *г* (0,5 *моль*) мочевины, 2,5 *г* глицерина и 83 *мл* (1 *моль*) 36%-ного формалина, предварительно подщелоченного 0,1 н. раствором едкого натра до pH=5,8—6 (см. прим. 2).

Смесь нагревают на воздушной бане при 90—95 °С в течение примерно 3 *ч* до тех пор, пока не будет достигнуто совмещение пробы, оцениваемое показателем 1,5 (см. прим. 3). После этого содержимое колбы немедленно нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра.

Полученный водный раствор смолы представляет собой вязкую жидкость желтоватого цвета.

Б. Пенопласт

В чашку помещают 4,5 *мл* (0,04 *моль*) 60%-ной фосфорной кислоты, 0,8 *г* (0,0073 *моль*) резорцина, 4 *г* эркантола ВХ, 26 *мл* дистиллированной воды и перемешивают компоненты до получения однородного раствора. Смесь взбивают веничком до тех пор, пока образовавшаяся пена не приобретет устойчивости.

К приготовленной таким образом пене быстро добавляют предварительно приготовленную смолу и 25 *мл* воды и взбивают смесь в течение примерно 4 *мин*. Затем пену переносят лопаткой в форму (см. прим. 4) и отверждают при комнатной температуре в течение 1,5 *ч*. После отверждения смолы пенопласт извлекают из формы и высушивают при 40—60 °С в течение 4 суток. Во время отверждения и сушки объем пенопласта уменьшается примерно на 20%.

Продукт представляет собой белый хрупкий пористый материал с объемной массой около 0,015 *г/см*^{3}; применяется для тепло- и звукоизоляции.

Примечания. 1. См. прим. 1 к опыту 52.
2. pH смолы определяют с помощью универсального индикатора с колориметрической шкалой.
3. Определение совместимости—см. прим. 5 к опыту 50.
4. Форму можно изготовить из плотной бумаги или дерева.

Другие методы получения

Описанный выше метод разработан на основании работ Петрова[1] и других[2].

Общие сведения о получении и свойствах пенопластов содержатся в монографии Берлина[3].

Литература

1. Петров Г. С., Козлова В. К., авт. свид. 66130.
2. CIOS, № 9, 22, XXX-23, p. 1—270.
3. Берлин А. А., Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров, Госхимиздат, 1954.

53. Полиэтилентерефталат (волокнообразующий полимер)

$$\underset{194,2}{C_6H_4(COOCH_3)_2} + 2HOC_2H_4OH \longrightarrow \underset{254,2}{C_6H_4(COOC_2H_4OH)_2} + 2CH_3OH$$

$$nC_6H_4(COOC_2H_4OH)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOC_2H_4OOC{-}C_6H_4{-}CO{-}({-}OC_2H_4OOC{-}C_6H_4{-}CO{-})_{n-1}{-}OC_2H_4OH + (n-1)C_2H_4(OH)_2$$

Реактивы		Аппаратура
Диметилтерефталат	24,3 *г*	Пробирка из иенского стекла диаметром 30 *мм*, длиной 25 *см* с оттянутым концом диаметром 10 *мм* и длиной 100 *мм*
Этиленгликоль	19,4 *г*	Холодильник Либиха
Окись свинца	0,015 *г*	Алонж для вакуумной разгонки
		Сборник калиброванный, емк. 25 *мл*
		Баня селитренная

В пробирку загружают 24,3 *г* (0,125 *моль*) диметилтерефталата (прим. 1), очищенного от кислоты (см. прим. 3), и 19,4 *г* (0,312 *моль*) свежеперегнанного под вакуумом этиленгликоля со взвешенной в нем окисью свинца в количестве 0,015 *г*. Суженную часть пробирки сгибают на горелке под углом 80 °С и соединяют с холодильником Либиха и сборником. Пробирку помещают в расплавленную селитренную баню (см. прим. 2) и нагревают при 190—195 °С в течение 3 *ч*, собирая выделяющийся метиловый спирт (около 9 *мл*). Затем температуру бани повышают до 278 °С и постепенно включают вакуум, не допуская бурного вспенивания массы. По мере отгонки остатков метилового спирта и избытка гликоля остаточное давление понижают до 3—6 *мм рт. ст.*

Температуру бани поддерживают на уровне 278 °С в течение 6 *ч*. Содержимое пробирки по мере нагревания становится все более вязким, приобретая консистенцию густого меда. Количество гликоля, отогнанного в процессе поликонденсации, должно составлять около 10 *мл*. По окончании реакции пробирку извлекают из бани и охлаждают на воздухе, поддерживая в аппаратуре пониженное давление или пропуская тщательно осушенный и очищенный от кислорода азот (см. прим. 4).

Пробирку, охлажденную до комнатной температуры, разбивают и извлекают из нее примерно 23 *г* белого хрупкого полимера с темп. пл. выше 250 °С. В расплавленном состоянии полимер обладает волокнообразующими свойствами. Он нерастворим в большей части органических растворителей, за исключением горячего нитробензола и горячих фенолов. Характеристическая вязкость полимера в смеси 60% фенола и 40% тетрахлорэтана равна 0,4—0,5 (прим. 5).

Примечания. 1. Реакцию поликонденсации можно проводить так же при двухкратном увеличении загрузки в котелке для формования волокон из расплава; при этом получают расплав, пригодный для непосредственного формования (см. стр. 39).
2. Селитренную баню готовят сплавлением нитрата и нитрита натрия в соотношении 1 : 1.

3. Присутствие небольших количеств свободной терефталевой кислоты и воды в диметилтерефталате, используемом для получения полиэфира, затрудняет получение высокомолекулярных продуктов. Для очистки диметилтерефталат перегоняют под вакуумом (темп. кип. 160 °С при 15 *мм рт. ст.*), добавляя к нему соду в количестве, соответствующем содержанию свободной кислоты в эфире.

4. Расплавленный полиэфир очень чувствителен к воздействию кислорода и влаги, которые вызывают его деполимеризацию.

5. Определение относительной вязкости полиэфира проводят при 25 °С с помощью вискозиметра Оствальда или Уббелоде, используя растворы в смеси 60% фенола и 40% тетрахлорэтана с концентрацией 0,5 *г*/100 *мл*.

Вязкость рассчитывают по уравнению

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1,4\eta_{уд.}} - 1}{0,7c}$$

где $[\eta]$—характеристическая вязкость полимера;
$\eta_{уд.} = \eta_{отн.} - 1$—удельная вязкость раствора полимера;
c—концентрация раствора, *г*/100 *мл*.

Средневесовой молекулярный вес $\overline{M}_w$ полиэфира рассчитывают по уравнению Фринда[1]

$$\lg \overline{M}_w = 1,1628 \lg [\eta] + 4,5305$$

Другие методы получения

При поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой не образуется высокомолекулярных продуктов, так как выделяющаяся при реакции вода вызывает гидролиз полиэфира. Для получения высокомолекулярного полиэфира используют β-оксиэтилтерефталат. Этот эфир чаще всего получают переэтерификацией диметил- или диэтилтерефталата этиленгликолем в присутствии основных окислов или солей металлов, в частности солей магния, цинка и свинца[2—4]. В патентах описан синтез β-оксиэтилтерефталата непосредственно из терефталевой кислоты и окиси этилена[5], из этиленхлоргидрина и соли терефталевой кислоты[6], а также из терефталилхлорида и этиленгликоля[7].

Литература

1. Frind H., Schramek R., Makromol. Chem., 17, 1 (1955).
2. Du Pont, Casassa E. F., пат. США 2518283.
3. Du Pont, Izard E. F., пат. США 2534028.
4. Hardy D. V. N., J. Soc. Chem. Ind., 67, 426 (1948).
5. Farthing A. C., англ. пат. 623669.
6. Drewitt J. G. N., Lincoln J., англ. пат. 634609.
7. Wingfoot Corp., англ. пат. 627270.

54. Найлон 6 (поли-ε-капроамид)

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—NH \\ | \qquad\qquad\qquad \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad CO \\ | \qquad\qquad\qquad \diagup \\ CH_2—CH_2—CH_2 \end{array} + H_2O \longrightarrow H_2N—(CH_2)_5—COOH$$

113,2 131,1

$$nH_2N—(CH_2)_5—COOH \longrightarrow H—[—NH—(CH_2)_5—CO—]_n—OH + (n-1)H_2O$$

$n \cdot 131,1$

Реактивы		Аппаратура	
Капролактам, техн.	40 *г*	Промывалки, 2 шт. . . .	по 250 *мл*
ε-Аминокапроновая кислота, техн.	10 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	100 *мл*
Адипиновая кислота, ч. . .	0,25 *г*	Термометр до 300 °С	
Серная кислота, конц. . . .	150 *мл*	Баня масляная	
Двуокись углерода (или азот) из баллона			

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 *мл* загружают 40 *г* (0,35 *моль*) капролактама, 10 *г* (0,08 *моль*) ε-аминокапроновой кислоты (см. прим. 1), 10 *мл* дистиллированной воды и 0,25 *г* адипиновой кислоты (что составляет 0,004 *моль* на 1 *моль* капролактама и аминокапроновой кислоты, вместе взятых) в качестве регулятора длины цепей полимера (см. прим. 2).

Колба снабжена термометром (в средней горловине) и двумя трубками в боковых отверстиях. Нижний конец трубки, по которой подводят инертный газ, должен находиться на расстоянии 10 *мм* над поверхностью жидкости. Конец второй трубки, отводящей инертный газ и выделяющиеся в процессе реакции водяные пары, находится непосредственно под пробкой.

Баллон с инертным газом соединяют с промывалкой, содержащей серную кислоту, которая служит для осушения газа; эту промывалку соединяют с вводной трубкой колбы. Отводящую трубку соединяют со склянкой, наполненной водой, что позволяет наблюдать за током инертного газа и регулировать его скорость.

Содержимое колбы нагревают на масляной бане до 240—260 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4,5 *ч*, пропуская через колбу слабый ток инертного газа (см. прим. 3). Затем расплав полимера выливают в чашку (см прим. 4).

Выход сырого продукта, содержащего 7—10% мономера и около 1% воды, составляет 47—48 *г* (около 98% от теоретического).

Сырой продукт после предварительного тщательного измельчения может быть очищен экстрагированием мономера кипя-

щей водой в течение 2 *ч* с обратным холодильником. После экстрагирования полимер промывают на фильтре горячей водой, сушат при 105 °С и взвешивают.

Выход очищенного полимера составляет около 44 *г* (около 90% от теоретического).

Степень полимеризации полученного полиамида оценивают по вязкости его раствора, измеряемой с помощью вискозиметра Оствальда (см. прим. 5).

Примечания. 1. Кроме капролактама, в реакционную смесь вводят около 20 мол. % мономера в виде ε-аминокапроновой кислоты для инициирования реакции, которая протекает в две стадии. По мере расходования ε-аминокапроновой кислоты образуются новые количества кислоты в результате гидролиза капролактама.

2. Роль регуляторов длины цепи (обычно это моно- или дикарбоновые кислоты) заключается в том, что благодаря наличию в них карбоксильных групп общее количество кислотных групп по отношению к аминогруппам увеличивается. Вследствие этого образуется некоторое количество макромолекул, на одном конце которых имеется карбоксильная группа, а на другом нереакционноспособная группа, или макромолекул, на обоих концах которых находятся карбоксильные группы. Путем изменения концентрации кислоты можно регулировать количество образовавшихся макромолекул, а тем самым и их размер. В промышленных процессах, проводимых в автоклавах, в качестве регулятора используют обычно уксусную кислоту. При проведении поликонденсации в лабораторных условиях удобно пользоваться адипиновой кислотой, которая обладает меньшей летучестью и не удаляется при повышенных температурах из сферы реакции. При этом достигается меньшая полидисперсность продукта.

3. Инертный газ пропускают через реактор в процессе поликонденсации для образования газовой подушки, не содержащей кислорода, так как наличие кислорода замедляет реакцию и вызывает потемнение полимера вследствие частичного окисления. Кроме того, пропускаемый газ облегчает удаление из системы водяных паров, образующихся в процессе реакции.

4. Полимер быстро застывает при охлаждении, поэтому продукт из колбы выливают очень быстро. Для удаления полимера со стенок колбы рекомендуется пользоваться металлической ложечкой или стеклянной палочкой. Неполное удаление полимера из колбы может вызвать ее растрескивание.

5. Определение вязкости полимера проводят в вискозиметре Оствальда, пользуясь для расчета степени полимеризации $\overline{P}$ упрощенным уравнением Штаудингера:

$$\overline{P} = \frac{\frac{T}{t} - 1}{c} K$$

где T—время истечения раствора, *сек*;
t—время истечения растворителя, *сек*;
c—концентрация, *г*/100 *мл* растворителя;
K—постоянная, равная $23{,}9 \cdot 10^4$ для растворов полимеров в 40%-ной серной кислоте.

Литература

1. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, Госхимиздат 1958.

55. Найлон 6,6 (полигексаметиленадипамид)

$$HOOC\text{—}(CH_2)_4\text{—}COOH + H_2N\text{—}(CH_2)_6\text{—}NH_2 \longrightarrow (CH_2)_4\begin{matrix}COO^-\\COO^-\end{matrix}\ \begin{matrix}H_3\overset{+}{N}\\H_3\overset{+}{N}\end{matrix}(CH_2)_6$$

146,1 116,3 262,4

$$n\,(CH_2)_4\begin{matrix}COO^-\\COO^-\end{matrix}\ \begin{matrix}H_3\overset{+}{N}\\H_3\overset{+}{N}\end{matrix}(CH_2)_6 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO\text{—}[\text{—}CO\text{—}(CH_2)_4\text{—}CO\text{—}NH\text{—}(CH_2)_6\text{—}NH\text{—}]_n\text{—}H + (2n-1)\,H_2O$$

Реактивы

Адипиновая кислота, техн.	43,8 *г*
Гексаметилендиамин, техн.	34,8 *г*
Этиловый спирт	500 *мл*
Адипиновая кислота, ч.	1,5 *г*
Серная кислота, конц.	150 *мл*
Двуокись углерода (или азот) из баллона	

Аппаратура

Стаканы химические, 3 шт.	по 250, 500 1000 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 100 *мл*
Термометр до 300 °С	
Баня масляная	
Промывалки, 2 шт.	по 250 *мл*

А. Гексаметилендиаминадипинат (АГ-соль)

Навеску 43,8 *г* (0,3 *моль*) адипиновой кислоты (см. прим. 1) растворяют в 340 *мл* этилового спирта; раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Одновременно 34,8 *г* (0,3 *моль*) гексаметилендиамина растворяют в смеси из 90 *мл* этилового спирта и 33 *мл* дистиллированной воды. Полученный раствор отфильтровывают и постепенно в течение 15 *мин* вводят при интенсивном перемешивании в раствор кислоты. После этого перемешивание продолжают в течение 2 *ч*. Образовавшийся осадок отделяют декантацией, фильтруют, двукратно промывают этиловым спиртом и сушат на воздухе.

Выход составляет около 71 *г* (примерно 90% от теоретического). Продукт представляет собой бесцветное кристаллическое соединение с темп. пл. 183 °С.

Б. Найлон 6,6

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 *мл* загружают 66 *г* (0,25 *моль*) гексаметилендиаминадипината, 10 *мл* дистиллированной воды и 1,5 *г* (0,01 *моль*) адипиновой кислоты — регулятора длины полимерных цепей (см. прим. 2).

Аппаратура для проведения поликонденсации аналогична описанной выше аппаратуре для получения найлона 6.

После удаления воздуха током инертного газа содержимое колбы нагревают до 250—270 °С при непрерывном пропускании газа (см. прим. 3). Эту температуру поддерживают в течение 4 *ч*. По окончании поликонденсации расплав полимера выливают в чашку (см. прим. 4).

Выход составляет около 53 *г* (80% от теоретического).

Степень полимеризации полученного полиамида оценивают по вязкости его раствора, измеряемой с помощью вискозиметра Оствальда (см. прим. 5).

Примечание. 1. Конденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином получают полупродукт, содержащий оба компонента в точном стехиометрическом соотношении.

2, 3, 4, 5. См. прим. к 54.

56. Эпоксидная смола для заливок

$$CH_2(Cl)—CH—CH_2 (\text{эпокси-}O) + HO—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—OH \xrightarrow{NaOH}$$

$$\longrightarrow CH_2(Cl)—CH(OH)—CH_2—O—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—O—CH_2—CH(OH)—CH_2(Cl) \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{NaOH}}$$

$$\rightleftarrows CH_2—CH—CH_2—O—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—O—CH_2—CH—CH_2 \; (\text{оба конца — эпокси-}O)$$

$$n\, CH_2—CH—CH_2—O—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—O—CH_2—CH—CH_2 \; (\text{эпокси-}O) +$$

$$+\, n\, HO—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—OH \xrightarrow{NaOH}$$

$$\longrightarrow —\left[—C_6H_4—C(CH_3)_2—C_6H_4—OCH_2—CH(OH)—CH_2O—\right]_{2n}—$$

А. Синтез смолы

Реактивы

Эпихлоргидрин	120,2 *г*
2,2-Бис-(*п*-оксифенил)-пропан, или дифенилолпропан	114 *г*
Едкий натр, 30%-ный раствор	107 *г*
Толуол	300 *г*
Уксусная кислота, 20%-ный раствор	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая со шлифами	емк. 1 *л*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 150 *мл*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Баня водяная	
Баня масляная	
Прибор для разгонки под вакуумом	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 114 *г* (0,5 *моль*) 2,2-бис-(*п*-оксифенил)-пропана и 120,2 *г* (1,3 *моль*) эпихлоргидрина (см. прим. 1, 2). Колбу помещают на водяную баню и при перемешивании нагревают до 70 °С. После растворения дифенилолпропана по каплям добавляют 30%-ный раствор едкого натра. Первую порцию раствора (100 *мл*) вводят в течение 2,5 *ч*. На этом этапе реакция имеет экзотермический характер и для поддержания температуры конденсации 75±2 °С колбу охлаждают холодной водой. После введения первой порции раствора едкого натра непрореагировавший эпихлоргидрин отгоняют под вакуумом. Для этого вместо обратного холодильника и мешалки к прибору присоединяют капилляр и насадку с холодильником Либиха, связанным с вакуумной системой. Азеотроп эпихлоргидрин — вода отгоняется при 50—60 °С (температура жидкости в колбе) при остаточном давлении 80—120 *мм рт. ст.* После того как начинается отгонка прозрачной однородной жидкости, собирают дополнительно около 30 *мл* дистиллята и прекращают отгонку. Затем вновь переоборудуют прибор, снабдив его обратным холодильником и мешалкой. Содержимое колбы нагревают до 75 °С, добавляют 50 *мл* воды и вторую порцию 34 *г* (0,25 *моль*) 30%-ного раствора едкого натра. Щелочь вводят в один прием, затем перемешивают компоненты при 75±2 °С в течение 2 *ч* до окончания конденсации. Полученную смесь нейтрализуют 20%-ной уксусной кислотой до pH=6—7, после чего, не прерывая перемешивания, через обратный холодильник вливают 300 *г* толуола. Состав перемешивают в течение 20 *мин* при 60—70 °С и затем выдерживают при этой же температуре до расслаивания.

Верхний слой, представляющий собой раствор смолы в толуоле, отделяют от нижнего щелочного слоя и переносят в делительную воронку емкостью 1 *л*. В воронке раствор смолы

очищают от солей многократной промывкой водой (для каждой промывки используют 200 *мл* воды, нагретой до 70 °C). После интенсивного встряхивания смесь оставляют на 15—30 *мин* при 60—70 °C для расслаивания и сливают нижний слой. Операцию промывки повторяют до исчезновения ионов хлора в промывных водах. Промытый раствор смолы вновь помещают в трехгорлую круглодонную колбу, повторно переоборудовав последнюю для отгонки под вакуумом. Водяную баню заменяют масляной. Вначале толуол отгоняют при атмосферном давлении, постепенно повышая температуру до 120 °C. Остатки толуола и воды удаляют из смолы под вакуумом (остаточное давление 20—30 *мм рт. ст.*) при 130—135 °C.

Выход смолы составляет 150 *г*. Смола, охлажденная до комнатной температуры, представляет собой очень вязкую жидкость от желтого до темно-коричневого цвета. Содержание эпоксидных групп составляет около 0,4 *г-экв*/100 *г* (см. прим. 3).

Б. Отверждение смолы фталевым ангидридом (см. прим. 4)

В химическом стакане емкостью 200 *мл* нагревают 100 *г* смолы на масляной бане до 120 °C. В разогретую смолу всыпают 50 *г* тонко измельченного фталевого ангидрида. Содержимое стакана перемешивают до полного растворения отвердителя. Полученную прозрачную подвижную массу выдерживают на бане в течение 5—10 *мин* для освобождения от воздушных включений (см. прим. 5) и выливают в открытую металлическую формочку (см. прим. 6), которую помещают в термошкаф. Смолу отверждают в течение 24 *ч* при 120 °C.

Примечания. 1. Эпоксидные смолы для заливок представляют собой в простейшем случае смеси из двух компонентов: собственно смолы и отвердителя. Жидкую композицию заливают в формы и отверждают при комнатной или повышенной температуре в зависимости от выбора отвердителя. В форму можно помещать материалы или изделия, подлежащие заливке, например детали электрических устройств. Для отверждения не требуется давления.

При отверждении не наблюдается выделения побочных низкомолекулярных продуктов. Усадка очень мала и не превышает 2%. Отливка весьма точно воспроизводит конфигурацию и размеры формы. Отвержденная смола отличается большой механической прочностью, высокой стойкостью к действию атмосферных факторов, воды, растворителей и агрессивных сред, а также очень хорошими электроизоляционными свойствами. Заливочные эпоксидные смолы находят широкое применение в технике в качестве электроизоляционного, конструкционного и коррозионностойкого материала. Свойства заливочных смол можно модифицировать добавляя в исходную жидкую композицию наполнители, пластификаторы, разбавители и т. д.

2. Исходную эпоксидную смолу получают поликонденсацией эпихлоргидрина с дифенилолпропаном. Можно также применять другие двухатомные фенолы или спирты. Эпоксидные смолы представляют собой линейные простые полиэфиры, содержащие гидроксильные группы, а на концах молекул—эпоксидные группы. В зависимости от молярного соотношения эпихлоргидрина и дифенилолпропана получают смолы со средним молекулярным весом в пределах 350—3000. Консистенция смол самая различная—от вязких жидкостей до твердых материалов с температурой размягчения выше 100 °C. В меньшей степени влияют на молекулярный вес смолы другие параметры, например температура и продолжительность поликонденсации. В приведенной выше рецептуре молярное соотношение эпихлоргидрина и дифенилолпропана составляет 2,6 : 1. При таком избытке эпихлоргидрина необходимо осторожно дозировать щелочь во избежание побочных реакций (гидролиз эпихлоргидрина).

3. В основе определения содержания эпоксидных групп в смоле лежит реакция присоединения хлористого водорода к эпоксидной группе:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{—CH—CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{OH\quad Cl}{—CH—CH_2}$$

Реакция количественно протекает в безводной среде при повышенной температуре. Чаще всего используют 0,2 н. раствор хлористого водорода в пиридине. Избыточное количество хлористого водорода оттитровывают 0,2 н. раствором едкого натра[1].

4. Фталевый ангидрид относится к группе отвердителей эпоксидных смол, эффективных при повышенных температурах. Отверждение проводят при температуре выше 100 °C. Реакция сшивания макромолекул основана на том, что циклы ангидридов и эпоксидных групп раскрываются и образуют сложноэфирные связи. Механизм этой реакции является до настоящего времени дискуссионным. В образовании сетчатой структуры принимают участие наряду со сложноэфирными связями и простые эфирные связи, что объясняется протеканием параллельных реакций между гидроксильными и эпоксидными группами.

5. Нагретая композиция, состоящая из смолы и отвердителя, остается в течение определенного периода низковязкой жидкостью. Операции переработки (литье, пропитка и т. д.) следует выполнять именно на данном этапе, называемом временем «жизнеспособности». По окончании этого периода вязкость композиции резко возрастает и затем наблюдается гелеобразование. «Жизнеспособность» понижается с повышением температуры. При 120 °C период «жизнеспособности» указанной композиции составляет около 2 *ч*.

6. Если отливка после отверждения должна быть извлечена из формы, стенки формы, соприкасающиеся со смолой, следует предварительно покрыть тонким слоем разделительного состава, например силиконовой смазки.

Другие методы получения

Общие методы синтеза эпоксидных смол из дифенилолпропана и эпихлоргидрина описаны в швейцарских (CIBA) и американских (Shell) патентах. Описанный выше метод конденсации и очистки эпоксидных смол разработан автором настоящего раздела. Процесс отверждения заливочных смол фталевым ангидридом описан Фишем и Гоффманом[2]. Теоретическим и технологическим проблемам синтеза, переработки и применения эпоксидных смол посвящены четыре обширных монографии[3—6], в которых собран исчерпывающий библиографический материал.

Литература

1. Wegler R., Angew. Chem., 67, 585 (1955).
2. Fisch W., Hoffmann W., J. Polymer Sci., 12, 497 (1954).
3. Schrade J., Les resines epoxy, Dunod, Paris, 1957.

4. Lee H., Neville K., Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1957.
5. Paquin A. M., Epoxydverbindungen und Epoxydharze, Springer Verlag, Berlin, 1958.
6. Skeist I., Epoxy Resins, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.

57. Эпоксидный лак, отверждаемый полиамидом

А. Полиамидный отвердитель

$$\begin{matrix} CH_2{-}OCOR \\ | \\ CH{-}OCOR \\ | \\ CH_2{-}OCOR \end{matrix} + 3CH_3OH \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3RCOO{-}CH_3$$

(R—радикал жирной кислоты)

$$\begin{matrix} COO{-}CH_3 \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ CH \\ \| \\ HC \\ | \\ HC \\ \| \\ CH \\ | \\ (CH_2)_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH{-}(CH_2)_7{-}COO{-}CH_3 \\ \| \\ CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{реакция Дильса-Альдера}]{\text{антрахинон}}$$

изомеризованная инолевая кислота (эфир)

$$\longrightarrow \begin{matrix} COO{-}CH_3 \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ CH \\ HC \quad CH{-}(CH_2)_7{-}COO{-}CH_3 \\ \| \quad\quad | \\ HC \quad CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_4{-}CH_3 \\ CH \\ | \\ (CH_2)_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{поликонденсация}]{NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2}$$

Димер

$$\begin{matrix} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad R' \\ (CH_2)_7{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_2{-}NH{-}(CH_2)_2{-}N{-} \\ | \\ CH \\ HC \quad CH{-}(CH_2)_7{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_2{-}NH{-}(CH_2){-}N{-} \\ {-}\ \| \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ HC \quad CH{-}CH_2{-}CH{-}CH{-}(CH_2)_4{-}CH_3 \quad\quad R' \\ CH \\ | \\ (CH_2)_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

лиамид (R′=H или радикал линолевой кислоты)

Реактивы

Льняное масло (см. прим. 1)	670 *г*
Едкий натр, ч.	7 *г*
Метиловый спирт, безводный	135 *мл*
Соляная кислота, разб.	
Антрахинон	0,12 *г*
Диэтилентриамин	70,5 *г*
Силикагель	
Двуокись углерода из баллона	

Аппаратура

Колбы круглодонные трехгорлые на шлифах, 3 шт.	емк. 0,5; 1 и 2 *л*
Холодильник обратный	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Термометры до 100, 250, 350 °С, 3 шт.	
Воронки капельные, 2 шт.	емк. 100 и 200 *мл*
Баня водяная	
Баня со сплавом или песочная	
Воронка делительная . .	емк. 1,5 *л*
Прибор для вакуумной разгонки с масляным насосом (3—5 *мм рт. ст.*)	

а. Алкоголиз метанолом

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром (до 150 °С) и капельной воронкой, загружают 670 *г* льняного масла (см. прим. 1,2). Колбу помещают на водяную баню и нагревают до 80 °С, после чего при постоянном перемешивании по каплям приливают раствор 7 *г* едкого натра в 135 *мл* безводного метилового спирта. Введение спиртового раствора едкого натра длится около 30 *мин*. Затем смесь нагревают в течение 30 *мин* до 70—75 °С, переливают в делительную воронку и после отстаивания отделяют нижний глицериновый слой. Верхний слой, содержащий метиловые эфиры жирных кислот, нейтрализуют в делительной воронке разбавленной соляной кислотой и несколько раз промывают, встряхивая с теплой водой (70—80 °С), до исчезновения хлоридов (реакция с азотнокислым серебром).

После тщательного отделения водного слоя моноэфиры сушат силикагелем и отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный продукт представляет собой жидкость желтовато-оранжевого цвета.

Выход — 75—80% от теоретического из расчета на льняное масло.

б. Термическая полимеризация

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную термометром до 350 °С, трубкой, подводящей двуокись углерода из баллона, и коротким воздушным холодильником, загружают 400 *г* метиловых эфиров (см. прим. 3) и 0,12 *г* антрахинона. Через жидкость пропускают двуокись углерода из баллона для вытеснения воздуха из колбы. Колбу помещают на баню со сплавом (или песочную) и нагревают до 300 °С. Термическую полимеризацию проводят в течение 16 *ч* при 300 °С при умеренном токе инертного газа. Потери эфира за счет пиролиза составляют около 5%. Под вакуумом отгоняют незаполимеризованные моноэфиры (см. прим. 4). Для этого вместо трубки, подводящей газ, устанавливают капилляр, колбу соединяют с вакуумной системой (сборник, манометр, вакуумный насос) через насадку с воздушным холодильником и термометром. Отгонку проводят в атмосфере двуокиси углерода, подаваемой через капилляр, до достижения температуры паров около 220 °С при остаточном давлении 4—5 *мм рт. ст.*

Кубовый остаток представляет собой смесь димеров и тримеров метиловых эфиров жирных кислот (в основном линолевой и линоленовой).

Выход полимеризованных эфиров составляет 200 *г* (50% от теоретического по отношению к моноэфирам).

в. Поликонденсация

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и термометром, трубкой для подачи двуокиси углерода и коротким обратным воздушным холодильником, соединенным через горизонтально расположенный холодильник Либиха с вакуумной системой (два сборника, манометр, масляный насос), загружают 200 *г* полимеризованных метиловых эфиров. Колбу нагревают в течение 30 *мин* на бане со сплавом до 140 °С, причем для вытеснения воздуха через колбу пропускают двуокись углерода.

Затем в течение 90 *мин* прибавляют по каплям 70,5 *г* (0,68 *моль*) диэтилентриамина при постоянном перемешивании, постоянно пропуская при этом двуокись углерода и поддерживая температуру 140 °С. Затем в течение 45 *мин* температуру повышают до 200 °С и поддерживают на этом уровне в течение 2 *ч*. На этой стадии отгоняется метанол, образующийся при аминолизе.

После окончания конденсации прибор освобождают от обратного воздушного холодильника, насадку с мешалкой заменяют стеклянной пробкой, а вместо трубки для подачи двуокиси углерода устанавливают капилляр и отгоняют под вакуумом непрореагировавший диэтилентриамин. Отгонку проводят в атмосфере двуокиси углерода, подаваемого через капилляр, при 200 °С и остаточном давлении 10 *мм рт. ст.*

Продолжительность отгонки составляет 10—30 *мин*.

В колбе остается около 230 *г* полиамида. Продукт представляет собой твердую смолу с темп. разм. 41—45 °С (по методу кольца и шара) аминным числом 155—180 (см. прим. 5).

Б. Эпоксидный лак (см. прим. 6)

Реактивы		Аппаратура	
Эпоксидная смола с темп. разм. 62—74 °С (см. опыт 59)	105 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 0,5 *л*
Полиамид	70 *г*	Мешалка механическая	
Бутиловый спирт	90 *г*	Холодильник обратный	
Циклогексанон	65 *г*	Термометр до 150 °С	
Циклогексанол	65 *г*	Воронка Форда с соплом № 4	
Толуол	65 *г*	Баня водяная	
Ксилол	155 *г*		

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 0,5 *л* снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, растворяют 105 *г* измельченной эпоксидной смолы в 195 *г* смеси, состоящей из равных весовых частей циклогексанона, толуола и ксилола. Растворение проводят при перемешивании при температуре около 70 °С на водяной бане. Получают 300 *г* прозрачного 35%-ного раствора смолы. Подобным образом приготовляют раствор 70 *г* полиамида в 130 *г* смеси бутилового спирта и ксилола (1:1). Получают 200 *г* 35%-ного раствора полиамида. Лак готовят смешением обоих растворов при комнатной температуре. В полученной композиции весовое соотношение смолы и отвердителя равно 60 : 40.

«Жизнеспособность» лака составляет 2—3 суток. После этого вязкость лака резко возрастает и происходит гелеобразование. Растворы смолы и отвердителя можно хранить отдельно в течение нескольких месяцев в герметически закрытой таре. Лак целесообразно использовать через 12—24 *ч* после смешения обо-

их компонентов. Для нанесения кистью лак разбавляют до вязкости 40 *сек* (воронка Форда с соплом № 4) смесью из равных частей бутанола, ксилола и циклогексанола. Лак наносят тонким слоем на очищенную механическим способом и обезжиренную поверхность. Отверждение покрытия протекает при комнатной температуре (см. прим. 7). При температуре около 20 °С покрытие высыхает «от пыли» через 1 *ч*, липкость исчезает через 4—5 *ч*, полное отверждение покрытия достигается лишь через 7 суток. Процесс можно ускорить термической обработкой. При этом рекомендуются следующие параметры:

Температура, °С	50	120	150
Продолжительность отверждения, *мин*	5 *ч*	30	15

Примечания. 1. Следует использовать рафинированное льняное масло.

2. Полиамиды, применяемые в качестве отвердителей эпоксидных смол, являются продуктами поликонденсации димеров (и тримеров) жирных кислот высыхающих масел с алифатическими полиаминами. В данном разделе описан синтез полиамида из жирных кислот льняного масла и диэтилентриамина. Схемы трехстадийного синтеза полиамида приведены в упрощенном виде. В действительности ход реакций значительно сложнее. Использование метиловых эфиров вместо кислот более удобно и для лабораторного и для промышленного синтеза.

3. Для получения светлых продуктов используют перегнанные моноэфиры. Перегонку проводят под вакуумом, причем через капилляр подают инертный газ. Собирают фракцию, кипящую в интервале 200—220 °С при остаточном давлении 4—5 *мм рт. ст.*

4. Отгоняются главным образом эфиры насыщенных жирных кислот, а также олеиновой кислоты.

5. Определение аминного числа (Ам. ч.). Навеску (0,5—2,0 *г*) смолы (в зависимости от предполагаемого Ам. ч.) растворяют в 25 *мл* изопропилового спирта и титруют 0,2 н. раствором соляной кислоты в присутствии бромкрезолового зеленого. Результат выражают в эквивалентном количестве миллиграммов едкого кали, приходящемся на 1 *г* полиамида[1]:

$$\text{Ам. ч.} = \frac{2,805V}{a}$$

где V—объем 0,2 н. соляной кислоты, израсходованной на титрование, *мл*; a—навеска смолы, *г*.

6. Эпоксидный лак состоит из эпоксидной смолы, полиамидного отвердителя и смеси растворителей. Так как полиамид реагирует с эпоксидной смолой при комнатной температуре, растворы смолы и отвердителя хранят отдельно и смешивают перед использованием. Эпоксидно-полиамидный лак отличается от эпоксидных лаков других типов тем, что образует лаковые пленки высокой эластичности, благодаря чему он может быть использован для покрытия кожи, резины и металла. В основном лак применяют для антикоррозионной и электроизоляционной защиты металлов.

7. Поперечные связи образуются в результате взаимодействия эпоксидных групп смолы и аминных групп отвердителя. Длинные алифатические цепи (остатки ненасыщенных кислот), входящие в трехмерную сетку, придают покрытию большую эластичность.

Другие методы получения

Приведенный выше метод синтеза полиамидного отвердителя описан Пенчеком[2]. В промышленном масштабе выпускается несколько типов отвердителей на основе этилендиамина и его гомологов: диэтилентриамина, триэтилентетрамина и т. д. В зависимости от выбора амина и молярного соотношения амина и димеров жирных кислот получают полиамиды с различным молекулярным весом и аминным числом. Такие полиамиды используют также для отверждения эпоксидных клеев, заливочных компаундов и связующих для слоистых пластиков[3–5]. Классификация, свойства и применение эпоксидно-полиамидных лаков описаны в проспектах и монографиях.

Литература

1. Anderson R. H., Wheeler D. H., J. Am. Chem. Soc., 70, 760 (1948).
2. Penczck S., Przem Chem., **37**, 365 (1958).
3. Bruin P., Kunststoffe, **45**, 335 (1955).
4. Cowan I. C., Lewis A. J., Oil and Soap, **21**, 101 (1944).
5. Проспекты «Versamid»—General Mills Inc.
6. Проспекты «Araldit Lackharze»—CIBA.

58. Эпоксидный лак горячей сушки

А. Синтез эпоксидной смолы (см. прим. 1, 2)

Реактивы

Дифенилолпропан (см. опыт 4)	570,0 *г*
α-Эпихлоргидрин	278,0 *г*
Едкий натр, 10%-ный раствор	1625,0 *г*
Ацетон	3400 *г*

Аппаратура

Смеситель типа Вернера—Пфлейдерера из кислотоупорной стали, с рубашкой	емк. 3 *л*
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Колба круглодонная	
Прибор для разгонки	
Воронка Бюхнера	

Молярное соотношение дифенилолпропана, эпихлоргидрина и едкого натра составляет 1:1, 2:1,6.

Конденсацию проводят в смесителе типа Вернера—Пфлейдерера (см. прим. 3), снабженном рубашкой для парового обогрева и водяного охлаждения и гильзой для термометра. На крышке смесителя устанавливают капельную воронку и обратный холодильник. В смеситель загружают 570,0 *г* (2,5 *моль*) дифенилолпропана и 278,0 *г* (3 *моль*) α-эпихлоргидрина. Затем смесь нагревают при перемешивании до 40 °С, после чего начи-

нают добавлять по каплям 10%-ный раствор едкого натра. 1625,0 *г* (4 *моль*) 10%-ного раствора едкого натра загружают в течение 80 *мин*, постепенно повышая температуру от 40 до 80 °С (реакция сопровождается выделением тепла). Затем повышают температуру до 95 °С и ведут конденсацию при этой температуре в течение 2 *ч*. Смола начинает выделяться через 30—40 *мин* после начала конденсации. Сначала она имеет жидкую консистенцию, а к концу реакции становится густой, тестообразной. По окончании конденсации отделяют верхний щелочной слой и промывают смолу в смесителе несколькими порциями кипящей воды (по 2 *л*). К первой порции воды добавляют несколько миллилитров уксусной кислоты для нейтрализации избытка едкого натра. Промывку повторяют до исчезновения хлоридов в промывных водах. Из охлажденного смесителя извлекают твердую смолу. Смолу дробят и растворяют в 3400 *г* ацетона, нагревая смесь в круглодонной колбе с обратным холодильником до слабого кипения. Горячий примерно 15%-ный раствор смолы охлаждают до 30 °С и фильтруют через воронку Бюхнера. Затем из раствора отгоняют бо́льшую часть ацетона на водяной бане. Концентрированный раствор выливают тонким слоем на металлический противень и удаляют остатки растворителя сушкой под вакуумом (температура 120 °С, остаточное давление 20 *мм рт. ст.*).

Выход смолы составляет около 600 *г*. Смола представляет собой твердый хрупкий продукт, по внешнему виду напоминающий янтарь. Темп. разм. 92—100 °С (по методу кольца и шара). Содержание эпоксидных групп 0,10—0,12 *г-экв*/100 *г* смолы.

Б. Эпоксидный лак (см. прим. 1)

Реактивы		Аппаратура	
Эпоксидная смола	150 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 0,5 *л*
Диацетоновый спирт (4-окси-4-метил-2-пентанон)	103 *г*	Мешалка механическая	
Циклогексанон	15 *г*	Холодильник обратный	
Адипиновая кислота	0,4 *г*	Термометр	
Меламиновая смола, 50%-ный раствор в бутиловом спирте (см. опыт 47)	28,0 *г*	Баня масляная	
Изопропиловый спирт	68,0 *г*	Центрифуга	
Дициандиамид	11,0 *г*	Воронка Форда с соплом № 4	
Толуол			
Амилацетат			
Этилацетат			
Бутиловый спирт			

В трехгорлой круглодонной колбе емкостью 0,5 *л*, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и тер-

мометром растворяют 100 *г* эпоксидной смолы (полученной по описанному выше методу) в 53 *г* диацетонового спирта и 15 *г* циклогексанона. Растворение проводят при перемешивании при температуре около 100 °С. К раствору смолы добавляют 0,4 *г* адипиновой кислоты, 28,0 *г* меламиновой смолы, 68,0 *г* изопропилового спирта и 11,0 *г* дициандиамида. Смесь выдерживают при 80—100 °С до полного растворения всех компонентов. Затем к ней добавляют раствор 50 *г* эпоксидной смолы в 50 *г* диацетонового спирта и перемешивают в течение 20 *мин* при 80 °С. Полученный лак разбавляют до достижения вязкости 20 *сек* по воронке Форда с соплом № 4, используя смесь разбавителей следующего состава (в вес. %):

Толуол	50	Этилацетат	15
Амилацетат	30	Бутиловый спирт	5

Приготовленный лак фильтруют на лабораторном фильтрпрессе или центрифугируют.

В. Отверждение лакового покрытия

Пример. Пластины из белой жести, используемой для изготовления консервных банок, обезжиривают протиранием кашицей из увлажненной соды, промывают несколько раз водой, а затем ацетоном и сушат при 60 °С. Пластины покрывают лаком окунанием их в смолу, после чего подсушивают на воздухе в течение 1 *ч*, устанавливая их под углом 45° к горизонтальной поверхности. Покрытие отверждают в сушильном шкафу в течение 1 *ч* при 180 °С.

Примечания. 1. Для получения эпоксидных лаков горячей сушки используют эпоксидные смолы, модифицированные другими термореактивными смолами. В приведенном примере в качестве модифицирующего компонента использована меламиновая смола, этерифицированная бутанолом (простой эфир гексаметилолмеламина) и растворенная в бутаноле (50%-ный раствор). Лаки такого типа отверждают при температурах выше 150 °С. При нагревании лаковой пленки протекают процессы совместного отверждения обеих смол. При этом образуется сетчатая структура. В реакциях принимают участие главным образом эпоксидные группы и свободные метилольные группы меламиновой смолы.

Рецептуры лаковых смесей подобраны эмпирическим путем. Хорошие технологические свойства лака и высокое качество лаковых покрытий достигается многостадийной предварительной поликонденсацией, причем наряду с основными пленкообразующими компонентами: эпоксидной и меламиновой смолами—используют дополнительно отверждающие агенты (в приведенном примере дициандиамид), а также катализаторы (адипиновая кислота).

2. Для приготовления лаков горячей сушки используют так называемые твердые эпоксидные смолы довольно высокого молекулярного веса (1500—2000) с температурой размягчения около 100 °С. Эти смолы получаются при непосредственном взаимодействии эпихлоргидрина и дифенилолпропана в мо-

лярном соотношении 1,2 : 1. По другому методу твердые лаковые смолы получаются конденсацией низкомолекулярной смолы с дифенилолпропаном.

3. При одностадийном синтезе твердая эпоксидная смола имеет к моменту окончания конденсации тестообразную консистенцию. В связи с этим конденсацию и промывку смолы следует проводить при интенсивном перемешивании. Для этих целей наиболее пригоден смеситель Вернера—Пфлейдерера.

4. Эпоксидно-меламиновые лаки горячей сушки сочетают в себе достоинства эпоксидных и меламиновых лаков. Полученные из них покрытия обладают высокой прочностью и светостойкостью меламиновых лаков, а также высокой эластичностью и отличной адгезией к металлу—свойствами, присущими эпоксидным лакам. Кроме того, эти лаки имеют хорошую стойкость к действию многих химических реагентов и обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Они применяются для лакирования консервных банок, холодильников, стиральных машин. В электротехнике их используют в качестве покрытий для медной проволоки.

Литература

1. Hanzlik C., Mleziva J., Chem. Prům., 7, 637 (1957).
2. Hanzlik C., Mleziva J., пат. ЧССР 86059.
3. Пат. США 2691007.
4. Figaret J., 4 конгресс FATIPEC, 1957, стр. 171.

59. Слоистый пластик на основе эпоксидной смолы (см. прим. 1)

А. Эпоксидная смола

Реактивы		Аппаратура	
2,2-Бис-(*п*-оксифенил)-пропан, или дифенилолпропан (см. опыт 4)	228 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 2 *л*
α-Эпихлоргидрин	129,5 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Едкий натр, 40%-ный раствор	200 *г*	Термометр до 150 °С	
Толуол	650 *г*	Холодильник обратный	
Этилацетат	145 *г*	Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Уксусная кислота, 20%-ный раствор		Баня водяная	
		Воронка делительная	
		Прибор для вакуумной разгонки	

Молярное соотношение дифенилолпропана, эпихлоргидрина и NaOH составляет 1 : 1,4 : 1,5.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 228 *г* (1 *моль*) дифенилолпропана, 129,5 *г* (1,4 *моль*) α-эпихлоргидрина и 65 *г* толуола (см. прим. 1). Колбу помещают на водяную баню, включают мешалку и нагревают содержимое колбы до 85 °С. После растворения дифенилолпропана из капельной воронки в течение 90 *мин* добавляют 200 *г* (1,5 *моль*) 30%-ного раствора едкого натра, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 85—90 °С, для чего сначала колбу охлаждают холодной водой, а затем нагревают на водяной бане. После введения щелочи температуру смеси повышают до 95 °С и при этой температуре проводят конденсацию в течение 90 *мин*. Затем избыток едкого натра нейтрализуют 20%-ной уксусной кислотой до рН-6—7 по универсальному индикатору. В колбу добавляют смесь из 585 *г* толуола и 145 *г* этилацетата. Смешение проводят при 70 °С в течение 30 *мин*, после чего смесь оставляют до начала расслоения. Верхний органический слой декантируют и помещают в делительную воронку емкостью 2 *л*. Раствор смолы промывают в делительной воронке несколькими порциями по 200—300 *мл* теплой воды (70 °С) до исчезновения хлоридов в промывных водах. Отмытый раствор переливают в круглодонную колбу емкостью 1,5 *л* и отгоняют растворители. Отгонку проводят сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом. Остатки растворителей и воды отгоняются при температуре около 140 °С при остаточном давлении 20 *мм рт. ст.* Горячую смолу выливают из колбы на металлический противень или лист целлофана и охлаждают.

Выход смолы составляет около 240 *г*. Смола представляет собой хрупкий твердый продукт желтовато-коричневого цвета с содержанием эпоксидных групп 0,16—0,21 *г-экв*/100 *г* смолы и темп. разм. 62—74 °С.

Б. Приготовление связующего для слоистого пластика

Реактивы		Аппаратура	
Эпоксидная смола	225 *г*	Колбы круглодонные, 2 шт.	емк. 0,5 и 1 *л*
Циклогексанол, ч.	125 *г*	Холодильники обратные, 2 шт.	
Ацетон, ч.	237 *г*		
Дициандиамид, ч. (см. прим. 2)	12,5 *г*		
Стеклоткань (см. прим. 3)			

Связующее состоит из двух основных компонентов:

а. Раствор смолы

Измельченную эпоксидную смолу, полученную по описанной рецептуре, в количестве 225 *г* растворяют при 100—150 °С в 125 *г* циклогексанола в круглодонной колбе с обратным холодильником. Раствор охлаждают до 50 °С и разбавляют 67 *г* ацетона. Готовый раствор фильтруют через плотную стеклянную ткань на воронке Бюхнера.

б. Раствор отвердителя

В круглодонной колбе емкостью 0,5 *л* растворяют при 70—80 °С навеску 12,5 *г* тонко измельченного дициандиамида в 48,5 *г* дистиллированной воды. Полученный раствор при температуре около 60 °С разбавляют 170 *г* ацетона (ацетон приливают через обратный холодильник). Охлажденный водно-ацетоновый раствор дициандиамида хранят в герметически упакованной таре.

В. Изготовление слоистого пластика

Приготовленные растворы смолы и отвердителя тщательно перемешивают в химическом стакане емкостью 1 *л* (см. прим. 4). Полученный прозрачный раствор выливают в ванночку или широкий кристаллизатор. Стеклянную ткань, разрезанную на листы требуемого размера, пропитывают раствором путем окунания. Листы ткани подсушивают на воздухе в течение 20—30 *мин*, а затем помещают на 1 *ч* в сушильный шкаф с температурой 140 °С для удаления оставшегося растворителя и частичного отверждения смолы (см. прим. 5). Пропитанные смолой листы складывают в пакет, помещают между металлическими полированными пластинами, покрытыми тонким слоем силиконовой смазки, и прессуют при 170 °С под давлением порядка 10—20 *кгс/см²* в течение 45 *мин*.

Полученный слоистый пластик окрашен в желтый цвет. Содержание смолы в слоистом пластике составляет 30—40% (см. прим. 6). Предел прочности при растяжении 20—30 *кгс/мм²*.

Примечания. 1. Описан «сухой метод» получения слоистых пластиков. Этот метод, основанный на прессовании предварительно пропитанных и высушенных тканей в прессах низкого давления при повышенной температуре, используется главным образом для изготовления труб и плит. В промышленном масштабе пропитка и сушка ткани осуществляются непрерывным способом на пропиточных машинах с сушильными камерами. При этом в качестве связующего используется эпоксидная смола (твердого типа) с отвердителем, действующим только при повышенной температуре, и летучим растворителем.

«Мокрый метод» основан на пропитке тканей (матов), уже уложенных в форму, жидкой смолой с отвердителем. Отверждение протекает непосредственно после пропитки наполнителя при комнатной температуре при атмосферном давлении. Композиция не содержит летучего растворителя и состоит из низкомолекулярной, жидкой эпоксидной смолы, нелетучего разбавителя и аминного отвердителя, действующего при комнатной температуре. Ткань или мат пропитывают смолой вручную с помощью кисти или пистолета—распылителя. В промышленном масштабе используют частично механизированные методы, в которых ткань пропитывают жидкой смолой под вакуумом или давлением. «Мокрый метод» применяется при изготовлении изделий сложной конфигурации или больших габаритов (лодки, кузова автомобилей, мебель и т. д.).

2. Технический дициандиамид следует перекристаллизовать из горячей воды.

3. Стеклянное волокно, используемое для изготовления слоистых пластиков, получают из специального боросиликатного стекла с малым содержанием окислов щелочных металлов (менее 1% Na_2O+K_2O). Элементарные волокна имеют диаметр 5—10 *мк*. Стеклонаполнитель используют в виде тканей разной толщины с различным переплетением, матов, лент и рубленого волокна. Волокно для стеклопластиков обрабатывают специальной аппретурой, повышающей адгезию волокна к стеклу.

4. Растворы смолы и отвердителя при раздельном хранении в герметически закрытой таре при комнатной температуре стабильны. Смесь этих растворов хранится при комнатной температуре около 1 месяца.

5. Частичное отверждение смолы во время сушки предотвращает чрезмерное выдавливание смолы при прессовании, но вызывает необходимость применения повышенного давления.

6. Содержание смолы в слоистом пластике зависит главным образом от типа используемой ткани (в частности, от плотности переплетения и условий пропитки и прессования). Увеличение до известного предела содержания стекла в слоистом пластике приводит к повышению механической прочности.

Литература

1. Morgan P., Glass reinforced plastics, London, 1955.
2. Hagen H., Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer Verlag, Berlin, 1956.
3. Beyer W., Glasfaserverstärkte Kunststoffe, München, 1955.
4. Lee H., Neville K., Epoxy Resins, New York, 1957.
5. Skeist I., Epoxy Resins, New York, 1958.

60. Кремнийорганический лак

Реактивы

Фенилтрихлорсилан	185 *г*
Метилтрихлорсилан	56,5 *г*
Диметилдихлорсилан	120 *г*
Этиловый эфир	1,2 *л*
Бутанол, техн.	440 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 3 *л*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Воронка делительная	емк. 2,5 *л*
Прибор для разгонки с колбой	емк. 1,5 *л*
Прибор для вакуумной разгонки с колбой	емк. 1 *л*
Стакан химический	емк. 1,5 *л*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 3 *л*, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 200 *мл* воды и 440 *мл* технического бутанола. Содержимое колбы охлаждают до —5 °С, включают мешалку и, поддерживая температуру —5 °С, по каплям приливают 185 *г* (0,88 *моль*) раствора фенилтрихлорсилана $C_6H_5SiCl_3$, 56,5 *г* (0,41 *моль*) метилтрихлорсила-

на CH_3SiCl_3 и 120 *г* (0,9 *моль*) диметилдихлорсилана $(CH_3)_2SiCl_2$ в 1,2 *л* эфира (см. прим. 1). После введения всего раствора реакционную смесь нагревают до кипения и поддерживают в таком состоянии в течение 2 *ч*, непрерывно перемешивая массу. Затем выключают мешалку и через 1 *ч* сливают верхний эфирный слой (см. прим. 2). Этот слой шестикратно промывают водой (до нейтральной реакции промывных вод) и переносят в круглодонную колбу емкостью 1—1,5 *л*. Затем отгоняют эфир при температуре ниже 50 °С, добавляют в колбу 50 *мл* толуола и отгоняют под вакуумом остатки эфира, воду вместе с толуолом, бутиловый спирт и летучие полисилоксаны. Отгонку проводят при остаточном давлении 15—20 *мм рт. ст.* и прекращают по достижении температуры кипения 130 °С. Смолу в нагретом состоянии переливают в химический стакан емкостью 1,5 *л*, добавляют к ней 25 *г* толуола и охлаждают массу до комнатной температуры. Затем к смоле добавляют расчетное количество 0,1 н. раствора едкого кали в безводном этаноле (см. прим. 3) и начинают перемешивать содержимое стакана мешалкой с малым числом оборотов (см. прим. 4). По мере загущения смолы ее разбавляют толуолом (см. прим. 5). Когда увеличение вязкости смолы прекращается, вводят дополнительно 100 *г* толуола и нейтрализуют едкое кали расчетным количеством 0,1 н. спиртового раствора HCl. Затем продукт переливают в колбу емкостью 1,5 *л* и отгоняют избыток толуола под вакуумом (см. прим. 6).

Выход лака составляет 360—400 *г*. Лак очищают фильтрованием через шоттовский фильтр № 2.

Кремнийорганический лак наносят на изделие многократным окунанием с последующей сушкой при температуре около 100 °С. Окончательное отверждение покрытия происходит при 200—220 °С в течение 10—14 *ч*. Отвержденное покрытие должно быть твердым и достаточно эластичным.

Примечания. 1. Эфир следует высушивать над хлористым кальцием в течение 24 *ч*.

2. При недостаточно четком разделении фаз необходимо дополнительно ввести в смесь 0,5 *л* воды.

3. Количество 0,1 н. спиртового раствора едкого кали рассчитывают так, чтобы молярное соотношение Si : K составляло 85 : 1 («основной моль» смолы равен 95 *г*, что соответствует 28 *г* Si). Это количество необходимо рассчитывать для каждого синтеза, учитывая некоторые колебания выхода смолы.

4. Пользуются якорной мешалкой (70—120 *об/мин*), ширина которой близка к диаметру стакана. Расстояние между мешалкой и дном стакана должно быть небольшим.

5. Проведение конденсации в присутствии едкого кали требует тщательного контроля. Слишком большое разбавление толуолом сильно замедляет процесс и поэтому нежелательно; слишком позднее введение толуола может привести к желатинизации смолы. Толуол следует добавлять по 5—10 *мл*; при этом смола должна сохранять консистенцию жидкого меда. Исчезновение воронки жидкости вокруг мешалки сигнализирует о необходимости введения новой порции разбавителя. Общее количество толуола, вводимого в процессе поликонденсации, составляет 350—400 *г*. В течение первых 70—80 *мин* процесса загущения смолы не наблюдается.

6. Отгоняют такое количество толуола, чтобы концентрация раствора смолы составила около 50%, что соответствует вязкости по воронке Форда с соплом № 4 35—40 *сек* при 20 °С.

Другие методы получения

Описанный метод разработан на основе многочисленных патентных данных и журнальных статей[1,2] на заводе силиконов при Варшавском институте пластмасс[3].

Обширные сведения о синтезе и свойствах кремнийорганических лаков содержатся в книгах Бажанта[4] и Андрианова[5].

Литература

1. Chvalovský V., et al., Chem. Prům., 7, 377 (1957).
2. Hurd D. T., et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 249 (1954).
3. Fejgin J., Tworzywa, 3, 11 (1958).
4. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И., Силиконы, Госхимиздат, 1960.
5. Андрианов К. А., Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.

61. Метилсилоксановое масло

$$n\,(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ {-}Si{-}O{-} \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]_n{-}Si(CH_3)_3$$

$n \cdot 129{,}1$ 162,4

Реактивы		Аппаратура	
Гексаметилдисилоксан	1,45 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Диметилдихлорсилан	128 *г*	Мешалка механическая	
Этиловый эфир	84 *мл*	Воронка капельная	
Углекислый калий		Холодильник обратный	
Серная кислота, конц.	4 *г*	Воронка делительная	
		Прибор для вакуумной разгонки (с масляным насосом)	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 360 *мл* воды. Затем в течение 1 *ч* при перемешивании по каплям добавляют 128 *г* (1 *моль*) чистого диметилдихлорсилана (см. прим. 1). Смесь дополнительно

перемешивают в течение 15 *мин,* после чего в делительной воронке отделяют масляный слой, промывают его двукратным количеством воды и сушат углекислым калием в течение 24 *ч*.

Выход масла составляет около 65 *г;* вязкость масла 25—30 *сст*.

Это масло переносят в плоскодонную колбу емкостью 150 *мл* и прибавляют к нему 1,45 *г* гексаметилдисилоксана (см. прим. 2). После смешения компонентов добавляют 3,4 *г* концентрированной серной кислоты и перемешивают состав при комнатной температуре в течение 24 *ч*. Затем вводят 10 *мл* воды и около 84 *мл* эфира. Содержимое колбы переливают в делительную воронку, где отделяют нижний слой, содержащий воду и серную кислоту. Органический слой промывают примерно 7 раз до нейтральной реакции (лакмусовый индикатор) и высушивают углекислым калием. После этого раствор фильтруют и отгоняют эфир.

Масло, освобожденное от эфира, нагревают под вакуумом (остаточное давление около 2 *мм рт. ст.*), постепенно повышая температуру жидкости до 190 °С. При этом в сборнике скапливается несколько миллилитров летучих силоксановых фракций.

Полученное масло имеет вязкость 150—170 *сст*. Выход масла составляет 55 *г* (около 80% от теоретического в пересчете на диметилдихлорсилан).

Примечания. 1. Используемый диметилдихлорсилан не должен содержать примеси метилтрихлорсилана, так как последний вызывает сшивание линейных и циклических полимеров на основе диметилдихлорсилана, что проявляется в сильном загущении масла или даже в его желатинизации. Основным критерием чистоты диметилдихлорсилана является плотность. Ниже приводятся данные о зависимости плотности от температуры:

Температура, °С	15	17	19	21	23	25
Плотность, *г/см³*	1,080	1,077	1,075	1,072	1,069	1,066

2. Дозировкой гексаметилдисилоксана регулируют среднюю длину цепи макромолекулы. Если необходимо получить полимеры большего молекулярного веса, чем в описанном примере ($n=100$), количество гексаметилдисилоксана рассчитывают по формуле

$$n = \frac{162d}{74m} + 2$$

где n—среднее число атомов в макромолекуле (в пределах от 3 до 200);
d—количество исходного масла, *г*;
m—количество гексаметилдисилоксана, *г*.

Другие методы получения

Методы получения различных кремнийорганических масел описаны в обширной патентной литературе. Приведенный выше метод получения масел основан на данных Пэтноуда и Уилкока[1]. Основы синтеза метилсиликоновых масел и наиболее типичные рецептуры описаны в обзоре Томашевича и Закшевского[2] и в монографии Бажанта и сотрудников[3].

Литература

1. Patnode W. I., Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
2. Tomaszewicz M., Zakrzewski L., Tworzywa, 3, 83 (1958).
3. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И., Силиконы, Госхимиздат, 1960.

62. Суспензионная полимеризация стирола

Реактивы

Стирол . . . . 104 *г*
Желатин (пищевой или фотографический) . . . . 5 *г*
Перекись бензоила . . . . . . 0,5 *г*

Аппаратура

Прибор для суспензионной полимеризации с колбой емк. 750 *мл* (см. стр. 18)
Стакан химический . . емк. 800 *мл*
Воронка Бюхнера . . диам. 120 *мм*

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 800 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещенную на водяную баню, загружают раствор 5 *г* желатина в 500 *мл* воды (см. прим. 1). Содержимое колбы нагревают до 80 °С, включают мешалку и через боковой тубус приливают 104 *г* (115 *мл*, 1 *моль*) свежеперегнанного, отмытого от ингибитора стирола (см. прим. 2), в котором предварительно растворяют 0,5 *г* (2 *моль*) перекиси бензоила. Число оборотов мешалки регулируют так, чтобы вокруг оси мешалки не образовывались крупные капли стирола (см. прим. 3). Процесс полимеризации можно контролировать, отбирая из колбы пробы стеклянной трубкой диаметром 4 *мм*. Вначале (в течение первых 2 *ч*) жидкий мономер эмульгирован в водной фазе в виде мелких капель, не проявляющих склонности к агрегации вследствие защитного действия желатина. Спустя примерно 3 *ч* после начала нагревания, содержимое колбы начинает густеть и становится вязким. Через 4 *ч* образуются шарики, легко сминаемые пальцами, и лишь через несколько часов после этого мягкие шарики превращаются в твердые, стеклообразные гранулы. По истечении 16 *ч* реакцию можно считать законченной (см. прим. 4). Горячий молочно-белый раствор сливают (см. прим. 5), а гранулы дважды промывают горячей водой на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

Выход полимера составляет около 95—100 *г* (91—96% от теоретического).

Примечания. 1. Навеску желатина помещают в химический стакан, заливают водой и после выдерживания в течение 3—4 *ч* (при этом происходит набухание желатина) растворяют при нагревании на кипящей водяной бане.

2. Объемное соотношение органической и водной фаз в описанном опыте составляет примерно 1 : 5. Увеличение количества воды (1 : 10) уменьшает слипание гранул, но одновременно снижает выход полимера. При соотношении фаз 1 : 1 стабилизирующее действие желатина может оказаться недостаточным.

3. Скорость вращения мешалки существенно влияет на величину гранул. Число оборотов подбирают так, чтобы предотвратить образование больших капель мономера. При слишком интенсивном перемешивании мономер диспергируется до очень мелких шариков. Оптимальный диаметр гранул составляет 0,2—1,5 *мм*. Прерывать перемешивание нельзя.

4. Реакцию считают законченной, когда раствор полимера в хлороформе не обесцвечивает добавляемую к нему каплю раствора брома в хлороформе.

5. Отделение гранул на воронке Бюхнера без предварительной декантации затруднительно, так как наряду с гранулами образуется небольшое количество эмульсионного полимера, который абсорбируется фильтровальной бумагой и забивает ее поры.

Литература

1. Kaghan W. S., Shreve R. W., Ind. Eng. Chem., **45**, 292 (1953).
2. Tromsdorff E., Makromol. Chem., **13**, 76 (1954).
3. Wiley R. H., J. Chem. Educ., **25**, 204 (1948).
4. Burk R. E., Grummit O., High Molecular Weight Organic Compounds, Interscience Publ., 1944, p. 1—74.
5. Winslow F. N., Matreyek W., Ind. Eng. Chem., **43**, 1108 (1951).
6. Берлин А. А., Гильман И. М., Хим. пром., 449 (1957).

63. Полимеризация в растворителе

А. Полимеризация винилацетата в этилацетате

Реактивы		Аппаратура	
Винилацетат	172 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Ацетальдегид	0,9 *г*	Холодильник обратный	
Этилацетат	166 *г*	Аппарат для перегонки с водяным паром	емк. 500 *мл*
Перекись бензоила	3,6 *г*	Противень металлический	20×20 *см*
		Ступка	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* с обратным холодильником, помещенную на водяную баню, загружают 172 *г* (2 *моль*) свежеперегнанного винилацетата, в который предварительно вводят 0,9 *г* (0,02 *моль*) ацетальдегида (см. примечание), а также 166 *г* (2 *моль*) этилацетата, содержащего 3,6 *г* (0,015 *моль*) перекиси бензоила. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до кипения. Реакция продолжается 12—16 *ч*.

Полученный раствор полимера может быть использован в качестве лака. Если необходимо выделить полимер, раствор переносят в аппарат для перегонки с водяным паром и отгоняют растворитель, а также остатки мономера. По окончании отгонки горячую расплавленную смолу выливают на металлический противень и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 80 °С, для удаления воды. Затем продукт охлаждают и измельчают.

Выход полимера составляет 130 *г*, смола представляет собой светло-желтый полупрозрачный продукт с молекулярным весом около 30 000.

Б. Полимеризация стирола в метиловом спирте

Реактивы		Аппаратура	
Стирол	20,8 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Метиловый спирт	200 *мл*	Холодильник обратный	
Перекись бензоила	0,6 *г*	Баня водяная	
		Центрифуга лабораторная	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* с обратным холодильником, помещенную на водяную баню, загружают 20,8 *г* (0,2 *моль*) перегнанного, не содержащего ингибитора стирола и 200 *мл* (6,2 *моль*) метилового спирта. В этой смеси растворяют 0,6 *г* (0,0025 *моль*) перекиси бензоила. Содержимое колбы нагревают до слабого кипения. Через 30 *мин* раствор мутнеет, затем появляется белый осадок полимера. Процесс проводят в течение 10—12 *ч*. После охлаждения содержимое колбы переносят в лабораторную центрифугу, где центрифугируют в течение 10 *мин* (3000 *об/мин*), после чего сливают растворитель с порошкообразного осадка и дважды промывают последний чистым метиловым спиртом (см. примечание). Осадок переносят в чашку и сушат на воздухе.

Выход стирола составляет около 20 *г* (0,19 *моль*). Молекулярный вес, определенный вискозиметрическим методом[3], равен примерно 10 000.

Примечание. Выпавший осадок полимера представляет собой тонкодисперсный порошок, проходящий через бумажный фильтр и стеклянный шоттовский фильтр № 3.

Литература

1. Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1953, стр. 384.
2. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
3. Bamford C. H., Dewar M. J. S., Proc. Roy. Soc. (London), A**192**, 329 (1948), A**197**, 356 (1949).

64. Эмульсионная сополимеризация бутадиена со стиролом

Реактивы

Бутадиен (см. прим. 1) из баллона	200 *г*
Стирол, ч. (см. прим. 2)	45 *г*
Метиловый спирт, ч.	130 *мл*
Олеат натрия, ч. (см. прим. 3)	17,5 *г*
Поливиниловый спирт	3,5 *г*
Персульфат калия, ч.	1,5 *г*
Додецилмеркаптан, ч.	0,6 *г*
N-Фенил-β-нафтиламин, ч.	100 *г*
Двуокись углерода, твердая	
Ацетон, техн.	2 *л*
Едкий натр, ч.	100 *г*
Серная кислота, ч.	
Хлористый натрий, техн.	
Хлористый кальций безводный, ч.	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Ампулы стеклянные, 6 шт.	по 170—200 *мл*
Ампулы стеклянные, 2 шт.	по 350 *мл*
Сосуд Дьюара с широким тубусом	емк. 1 *л*
Термостат водяной (см. прим. 12)	
Промывалка	емк. 300 *мл*
Колонка с хлористым кальцием	емк. 300 *мл*
Колбы Бунзена	емк. 300 *мл*
Воронка Бюхнера	диам. 8 *см*
Стаканы химические, 2 шт.	емк. 200 и 500 *мл*

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой, загружают 224 *мл* воды (см. прим. 4), 130 *мл* метилового спирта, 17,5 *г* олеата натрия и 3,5 *г* поливинилового спирта.

Тщательно перемешанную прозрачную смесь разливают в шесть стеклянных ампул (см. прим. 5, 6) емкостью 170—200 *мл*, по 50 *мл* в каждую ампулу. В ампулы вводят по 0,25 *г* персульфата калия и 0,1 *г* додецилмеркаптана и перемешивают содержимое встряхиванием до полного растворения компонентов. Затем в каждую ампулу добавляют 7,5 *г* свежеперегнанного стирола и помещают их в холодильник с температурой —15 °С примерно на 16 *ч*. Незадолго до окончания выдержки смеси в холодильнике бутадиен пропускают через склянку с серной кислотой и колонку с безводным хлористым кальцием и собирают в ампулу емкостью 350 *мл*, охлаждаемую в сосуде Дьюара смесью твердой двуокиси углерода и ацетона (см. прим. 7, 8).

Ампулы, в которых содержится стирол, извлекают из холодильника и помещают в сосуд Дьюара (см. прим. 9) с охлаждающей смесью (—20 °С), добавляют в каждую из них 26—27 *г* жидкого бутадиена и выдерживают их при температуре около —20 °С в течение 10 *мин*. Затем ампулы быстро запаивают (см. прим. 10), ограждают защитной металлической сеткой и выдерживают до тех пор, пока их температура не сравняется с комнатной (см. прим. 11). После этого ампулы помещают в водяной термостат (см. прим. 12) с температурой 30 °С, укрепляя их в зажимах горизонтального вала; вращение вала обеспечивает перемешивание содержимого ампул. Температуру термостата постепенно повышают до 50 °С (в течение 30—40 *мин*).

Через 12 *ч* извлекают три ампулы, охлаждают до комнатной температуры, после чего помещают примерно на 2 *ч* в холодильник. Три остальные ампулы извлекают через 18 *ч* от начала полимеризации. Охлажденные ампулы осторожно вскрывают (см. прим. 13), переносят их содержимое в химические стаканы емкостью 500 *мл* и в каждый стакан добавляют 0,5 *г* N-фенил-β-нафтиламина в виде водной дисперсии, энергично перемешивая содержимое сосуда. Сополимеры осаждают, добавляя порциями водный раствор, содержащий 5% хлористого натрия и 2% серной кислоты (см. прим. 14). Полученные сополимеры отделяют на воронке Бюхнера, пятикратно промывают порциями по 100 *мл* теплой воды (35—40 °С), отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат при 65—70 °С. После высушивания следует определить выход продуктов в зависимости от продолжительности полимеризации.

Примечания. 1. Содержание основного продукта в бутадиене должно быть не менее 98,5%. Способ очистки технического бутадиена описан в литературе[2].

2. Непосредственно перед полимеризацией стирол перегоняют для удаления ингибитора.

3. При отсутствии чистого продукта олеат натрия приготовляют из чистой свежеперегнанной (под вакуумом, в атмосфере инертного газа) олеиновой кислоты.

4. Воду очищают двукратной перегонкой.

5. Для изготовления ампул емкостью 170—200 *мл* и внутренним диаметром около 32 *мм* используют трубки из иенского стекла.

6. Полимеризацию можно проводить в бутылках, рассчитанных на некоторое внутреннее давление (например, в бутылках из-под пива), которые герметически закрываются пробками. Уплотняющие материалы не должны содержать ингибиторов полимеризации.

7. Для уменьшения потерь бутадиена на выходе из колонны устанавливают параллельно две ампулы, охлаждаемые до низких температур в сосуде Дьюара.

8. Во время наполнения ампул и взвешивания жидкого бутадиена необходимо выключить все находящиеся в помещении горелки и нагревательные приборы открытого типа.

9. Сосуды Дьюара помещают в защитные металлические чехлы.

10. Во время запаивания ампулы должны оставаться в охлаждающей смеси (—20 °С). Выступающую часть ампулы обматывают мягкой толстой тканью. Запаивание ампул требует хороших навыков и тщательного соблюдения мер безопасности; при этом совершенно необходимо пользоваться защитными очками.

11. Защитные сетки удаляют лишь после вскрытия ампул.

12. Термостат из нержавеющей стали снабжен электрообогревом, терморегулятором и горизонтальным валом с зажимами, приводимым во вращение электродвигателем.

13. Шейку ампулы обматывают мягкой толстой тканью и щипцами отламывают конец ампулы, соблюдая меры безопасности, приведенные в прим. 10.
14. Сначала при перемешивании вводят около 5 *мл* раствора коагулянта.

Литература

1. D'Alelio G. F., Kunststoff-Praktikum, Carl Hanser Verlag, München. 1952.
2. Ruciński J., Krzywicki J., Bodalski R., Przem. Chem., 37, 163 (1958).
3. Whitby G. S., Synthetic Rubber, J. Wiley, New York, 1954.

65. Кумароно-инденовая смола

—CH—CH— (с циклом, CH₂) — полииндеи

—CH—CH— (с циклом, O) — поликумарон

Реактивы

Сольвент-нафта, техн., сырая	1000 *г*
Хлористый кальций, безводный	50 *г*
Серная кислота, 30%-ный раствор	100 *мл*
Едкий натр, 10%-ный раствор	100 *мл*
Хлорное олово, безводное	3 *мл*

Аппаратура

Воронка делительная . . . емк. 2 *л*
Прибор для перегонки с колбой емк. 1,5 *л*
Аппарат для перегонки с водяным паром с колбой емк. 1,5 *л*
Мешалка механическая
Воронка капельная

А. Очистка сырой сольвент-нафты

Навеску 1000 *г* сырой сольвент-нафты с темп. кип. 150—200 °С перемешивают в течение 30 *мин* в делительной воронке со 100 *мл* 10%-ного раствора едкого натра (см. прим. 1), затем после отделения верхнего водного слоя промывают оставшееся масло водой (двумя порциями по 100 *мл*). Для удаления пиридиновых оснований сольвент-нафту промывают 100 *мл* 30%-ной серной кислоты, встряхивая смесь в делительной воронке в течение 30 *мин*. Очищенный таким образом продукт промывают еще 3 раза порциями воды по 100 *мл*.

После тщательного отделения воды очищенную сольвент-нафту сушат не менее 24 *ч* хлористым кальцием (50 *г*). Затем смесь углеводородов разгоняют при атмосферном давлении, собирая фракцию с темп. кип. 160—185 °С (см. прим. 2). Выход

этой фракции зависит от состава взятой для очистки сырой сольвент-нафты.

Б. Кумароно-инденовая смола

Навеску 750 *г* свежеперегнанной бесцветной (см. прим. 3) сольвент-нафты, не содержащей фенола, пиридина и воды, загружают в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, помещенную на баню с холодной водой. Затем при перемешивании по каплям добавляют в течение 5 *мин* 3 *мл* безводного хлорного олова. При добавлении катализатора и затем в процессе полимеризации (экзотермическая реакция) следует охлаждать колбу так, чтобы температура смеси не превышала 40 °С (см. прим. 4). Через 10—20 *мин* полимеризация заканчивается, что проявляется в снижении температуры жидкости. Процесс прекращают спустя 1 *ч* после начала полимеризации. Раствор полимера переливают в делительную воронку и трижды промывают порциями воды по 100 *мл*, встряхивая смесь в течение 30 *мин*. После этого неполимеризующиеся углеводороды отгоняют с водяным паром, а затем под вакуумом (см. прим. 5). В результате получают бесцветную расплавленную смолу, которую в нагретом состоянии выливают на противень из жести и охлаждают.

Охлажденная смола представляет собой твердый бесцветный продукт с высокой температурой плавления. Выход зависит от качества исходного сырья и колеблется в пределах 40—60% от теоретического (в пересчете на очищенную сольвент-нафту).

Свойства промышленных продуктов

Получают смолы от бесцветных до темно-коричневых. Температура размягчения по Кремеру—Сарнову от 5 до 215 °С, $d = 1{,}130$—$1{,}145$ *г/см*^{3}, температура воспламенения выше 250 °С, $n = 1{,}62$—$1{,}65$ при 25 °С, молекулярный вес 400—800, кислотное число менее 2, иодное число 15—60, зольность не более 0,1%.

Примечания. 1. Сырая сольвент-нафта не должна в основном содержать компонентов кислотного (фенолы) и основного (пиридин) характера. Однако для получения совершенно бесцветных светостойких смол сырье необходимо подвергнуть дополнительной очистке.

2. В сырой сольвент-нафте содержатся следующие компоненты, способные к полимеризации: кумарон (темп. кип. 172 °С), инден (темп. кип. 182 °С), метилкумарон (темп. кип. 190 °С) и стирол (темп. кип. 144 °С). Для получения смол обычно используют фракцию, кипящую выше 160 °С. Чем точнее при разгонке выделяют фракцию с темп. кип. 160—185 °С, тем больше содержится в ней кумарона и индена, а следовательно, тем выше степень полимеризации и

температура размягчения получаемых смол. Разделение кумарона и индена затруднительно и практически не применяется.

3. Для получения бесцветных или очень слабо окрашенных смол необходимо, чтобы исходный разогнанный продукт был бесцветным. Очень важно высушивать сырой продукт, так как присутствие влаги препятствует полимеризации под действием хлорного олова. Несмотря на тщательную сушку хлористым кальцием, первые фракции разгонки содержат небольшие количества воды. Выделяемую фракцию собирают в сухой сборник.

4. Полимеризация сопровождается большим экзотермическим эффектом. Для получения бесцветных высокомолекулярных продуктов необходимо поддерживать температуру реакционной смеси ниже 40 °С. Смесь энергично перемешивают и охлаждают, так как реакция протекает очень быстро с выделением большого количества тепла за малый промежуток времени.

5. От тщательности отгонки растворителя (неполимеризующихся углеводородов) зависит температура размягчения смолы; для отгонки рекомендуется использовать перегретый водяной пар. Применение вакуума позволяет удалить растворитель при температуре, не превышающей 150 °С (в жидкости); при более высокой температуре смола темнеет.

Другие методы получения

Полимеризацию кумарона и индена проводят в присутствии катализаторов ионного типа, например серной кислоты, фтористого водорода, хлористого алюминия, хлорного олова, трехфтористого бора, хлористого цинка, хлорного железа, треххлористой сурьмы, алкил- и арилсульфоновых кислот и т. д. В технике обычно используют концентрированную серную кислоту как наиболее дешевый катализатор. Однако при этом получают смолы окрашенные от желтого до черного цвета. Цвет смол зависит от температуры полимеризации, состава и окраски исходного сырья. В исходном сырье содержится от 30 до 60% (в среднем 30—40%) ненасыщенных компонентов. В настоящее время кумароно-инденовые смолы получают также из нефтехимического сырья — из продуктов крекинга нефти[1].

Литература

1. Пат. США 1836629; 2226531.
2. Ikert B., Das Kumaronharz, W. Knapp, Halle, 1948.
3. Scheiber J., Chemie und Technologie der künstlichen Harzen, Wissenschaftliche, Verlaggesellschaft, Stuttgart, 1943.
4. Morell R. S., Synthetic Resins, Oxford University Press, London, 1951.
5. Ellis C., The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publ. Corp., New York, 1948.
6. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim, Bd. 8, 1957, S. 423.
7. Kirk R. E., Othmer D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, v. 4, New York, 1957, p. 594.
8. Rabek T. I., Bojanowski J. Giziński B., Przem. Chem., 18, 321 (1934).

66. Хлорированный поливинилхлорид

Реактивы

Поливинилхлорид	20 г
Тетрахлорэтан	270 г
Метиловый спирт	280 мл
Хлор из баллона	
Серная кислота, конц.	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 мл
Холодильник обратный	
Мешалка механическая с затвором	
Промывалки, 2 шт.	по 250 мл
Лампа кварцевая	
Воронка Бюхнера	диам. 10 см
Колба Бунзена	
Воронка капельная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и обратным холодильником и помещенную на водяную баню, загружают 20 *г* поливинилхлорида (см. прим. 1) и постепенно, по частям, при постоянном перемешивании прибавляют 270 *г* (1,6 *моль*) тетрахлорэтана (см. прим. 2). В процессе растворения поливинилхлорида в тетрахлорэтане поддерживают температуру смеси около 60 °С. После получения однородного прозрачного раствора в колбу опускают барботер, соединенный с баллоном хлора. Между баллоном и колбой устанавливают две промывные склянки. Ближайшую к баллону склянку наполняют концентрированной серной кислотой, вторую оставляют пустой. Затем включают мешалку и начинают хлорирование. В течение первого часа хлорирование проводят без подогрева раствора. Затем включают обогрев, регулируемый так, чтобы температура смеси находилась в пределах 105—110 °С. Скорость подачи хлора должна быть такой, чтобы не происходило утечки хлора из колбы. Во время хлорирования колбу облучают кварцевой лампой. Продолжительность хлорирования составляет около 10 *ч* (см. прим. 3). Ход хлорирования контролируют отбором проб раствора. Пробу объемом около 1 *мл* заливают 5 *мл* метилового спирта для осаждения полимера. Хлорирование считают законченным, если выпавший осадок, освобожденный от спирта, полностью растворяется в безводном ацетоне. По окончании хлорирования реакционную смесь продувают сжатым воздухом для удаления хлористого водорода и хлора.

Затем раствор выливают в химический стакан емкостью 1 *л*, охлаждают смесью льда с солью до температуры ниже 0 °С и при сильном перемешивании (2—3 тысячи оборотов в минуту) по каплям прибавляют около 130 *мл* безводного метилового или этилового спирта. Спирт вводят в течение примерно 3 *ч*. При этом необходимо охлаждать раствор. Вязкость раствора увеличивается и образуется гель. После этого добавляют еще

150 *мл* спирта; вязкость снижается и после выключения мешалки выпадает осадок. Общая продолжительность приливания спирта составляет около 6 *ч* (см. прим. 4).

Полученный осадок отсасывают на воронке Бюхнера через полотняный фильтр, промывают 8 раз спиртом, затем сушат в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С. Выход составляет около 26 *г*.

Хлорированный поливинилхлорид представляет собой белый, аморфный, сильно электризующийся порошок. Продукт хорошо растворяется в безводном ацетоне, эфирах уксусной кислоты, дихлорэтане, метиленхлориде и хлорбензоле.

Примечания. 1. Хлорированный поливинилхлорид содержит 62—66% хлора (поливинилхлорид—56,5%, поливинилиденхлорид—73%). Хлорированный поливинилхлорид, содержащий менее 62 или более 66% хлора, аналогичен по растворимости нехлорированному исходному полимеру.

2. Тетрахлорэтан токсичен, вдыхание его паров вызывает головные боли. Хлорирование следует вести под тягой. При растворении поливинилхлорида в тетрахлорэтане необходимо предотвратить образование комков, так как они плохо растворяются.

3. Продолжительность хлорирования в значительной степени зависит от скорости подачи хлора. При быстрой подаче следует особенно интенсивно перемешивать раствор.

4. В процессе осаждения хлорированного поливинилхлорида интенсивное перемешивание и хорошее охлаждение обеспечивают получение мелкодисперсного порошка.

Другие методы получения

Метод получения хлорированного поливинилхлорида описан Порейко[1] и Дринбергом[2].

Литература

1. Сборник Preparatyka organiczna, PWT, Warszawa, 1954, str. 962.
2. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.

67. Пенопласт на основе поливинилхлорида

Реактивы

- Поливинилхлорид . . . . . . 400 *г*
- Трикрезилфосфат, техн. . . . . 220 *г*
- Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты, ч. . . . . 40 *г*
- Динитрил азо-бис-циклогексанкарбоновой кислоты, ч. . . . 15 *г*
- Стеарат кальция, ч. . . . . . 11 *г*

Аппаратура

- Ступка фарфоровая
- Формы стальные (см. прим. 1)
- Пресс (см. прим. 2)

Из исходных веществ, согласно рецептурам (см. прим. 3), приведенным в табл. 1, следует приготовить четыре пасты, тщательно растирая компоненты в ступке (см. прим. 4) и добавляя их в той же последовательности, в которой они приведены в таблице.

ТАБЛИЦА 1

Состав паст на основе поливинилхлорида

Компоненты	Количество, вес. %			
	I	II	III	IV
Трикрезилфосфат	40	60	60	60
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты	15	15	10	—
Динитрил азо-бис-циклогексанкарбоновой кислоты	—	—	—	15
Стеарат кальция	2	3	3	3
Поливинилхлорид	100	100	100	100

Однородные пасты переносят в формы и выдерживают при комнатной температуре в течение 24—26 *ч*. Затем формы закрывают и помещают на 20 *мин* в пресс, нагретый до 170 °С.

Удельное давление прессования равно 400 *кгс* на 1 *см*^{2} поверхности формы. По истечении 20 *мин* пресс быстро охлаждают до комнатной температуры, вынимают формы и извлекают из них пенопласт. Пенопласт помещают в воду и нагревают ее в течение 30 *мин* до 80 °С.

Примечания. 1. Плоские формы из кислотоупорной стали с гнездами (например, размерами 100×100×10 *мм*) герметически закрывают точно пригнанными пластинами из того же материала.

2. Пресс снабжен обогревом и охлаждением.

3. Загрузку рассчитывают с учетом плотности паст и объема гнезд формы.

4. Большие количества (порядка сотен граммов) твердых компонентов следует перемешивать в течение 12 *ч* в шаровой мельнице, а затем затереть в ступке с пластификатором.

Литература

1. Берлин А. А., Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров, Госхимиздат, 1954, стр. 93—94.

68. Пластифицированный поливинилхлорид для переработки экструзией

Реактивы		Аппаратура	
Поливинилхлорид	1600 *г*	Сосуд эмалированный	емк. 3 *л*
Дибутилфталат	400 *г*	Ступка	
Трикрезилфосфат	400 *г*	Вальцы лабораторные фрикционные с паровым обогревом	
Стабилизатор (*n*-амилфенолят или стеарат свинца, см. опыт 6)	48 *г*	Стакан химический	емк. 1 *л*

В химическом стакане емкостью 1 *л* смешивают 400 *г* дибутилфталата и 400 *г* трикрезилфосфата. Затем в ступку помещают 48 *г* стабилизатора (*n*-амилфенолят или стеарат свинца) и тщательно растирают с 50 *г* предварительно приготовленной смеси пластификаторов (см. прим. 1). Смесь переносят из ступки в эмалированный сосуд емкостью 3 *л*, перемешивают с остальным количеством пластификаторов (750 *г*) и 1600 *г* поливинилхлорида (см. прим. 2, 3). Массу оставляют на 24 *ч* для вызревания.

Гомогенизацию пасты проводят на лабораторных вальцах после установления температуры переднего валка 120 °С и заднего 130 °С. Приготовленную смесь поливинилхлорида с пластификаторами и стабилизатором постепенно подают в зазор (1—1.5 *мм*) между вращающимися вальцами. Пластикат, прилипший к вальцам, несколько раз разрезают латунным ножом, сворачивают и вновь подают в зазор. Время, необходимое для получения однородной массы, устанавливают опытным путем на основании визуальных наблюдений (см. прим. 4). На последней стадии вальцевания зазор между вальцами уменьшают до 0,3—0,4 *мм* для получения пленки этой толщины. Пленку разрезают и снимают с вальцов, а после охлаждения разрезают на полоски шириной 2—3 *см*.

Выход продукта составляет около 2400 *г*.

Примечания. 1. Трикрезилфосфат токсичен и поэтому не должен применяться для изготовления пластикатов, изделия из которых контактируют с кожей или пищевыми продуктами (ремешки для часов, игрушки, пленка для упаковки пищевых продуктов и т. д.). Для этих целей используют 2-этилгексилфталат. Ядовитыми свойствами обладает также свинцовый стабилизатор, который можно заменить дифенилтиомочевиной, стеаратом кальция или рицинолеатом олова.

2. Следует использовать поливинилхлорид с числом Фикентчера 65—75 (см. ниже).

3. Для получения белого или окрашенного пластиката к поливинилхлориду перед его смешением с пластификаторами добавляют двуокись титана (30 *г*) или специальный пигмент[4]. Для тщательного смешения пигмента с поливинилхлоридом можно использовать шаровую мельницу (1—2 *ч*).

4. Если продолжительность вальцевания недостаточна или, наоборот, слишком велика, получается неоднородная пленка.

Литература

1. Franta I., Grundel F., Polichlorek winylu (перевод с чешского), PWT, Warszawa, 1955, str. 202.
2. Redfarn C. A., Allcot A., Experimental Plastics for Students, Iliffe, London, 1949, p. 59.
3. D'Alelio G. F., A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley, New York, 1945, p. 67.
4. Garda Cz., Kasprzak Fr., Barwienie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 52.
5. Wormald G., Spengeman W. F., Ind. Eng. Chem., **44**, 1104 (1952).

Определение числа Фикентчера

Зависимость относительной вязкости раствора полимера $\eta_{отн.}$ от концентрации c выражается уравнением

$$\lg \eta_{отн.} = K \cdot c$$

где K — постоянная.

Более тщательные исследования показали, что это уравнение справедливо лишь в узком интервале концентраций и вязкостей. Фикентчером[1] предложено следующее уравнение:

$$\lg \eta_{отн.} = \frac{75k^2}{1 + 1,5kc} + kc$$

где $\eta_{отн.}$ — относительная вязкость растворов с концентрацией c;

k — величина, не зависящая от концентрации, характерная для данного полимера. Эта величина является мерой средней степени полимеризации;

c — концентрация, *г*/100 *мл* раствора.

Так как величина k значительно меньше единицы, обычно пользуются величиной 1000 k.

Для определения величины k для поливинилхлорида в мерной колбе емкостью 100 *мл* приготавливают 2%-ный раствор полимера в циклогексаноне. После растворения поливинилхлорида определяют абсолютную вязкость раствора в сантипуазах, используя вискозиметр Хепплера, Оствальда или Уббелоде.

Относительную вязкость $\eta_{отн.}$ получают делением вязкости раствора (в сантипуазах) на вязкость чистого растворителя. Последнюю величину определяют экспериментально или находят по таблицам.

Для определения величины 1000 k можно воспользоваться табл. 2, охватывающей концентрации c от 0,5 до 3,5 объемн. % и величины относительной вязкости от 1,1 до 200.

ТАБЛИЦА 2

Числа Фикентчера

$\eta_{отн.}$ \ c	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
1,1	27,5	18,0	14,2	11,4	9,7	8,6	7,6
1,2	40,2	26,9	21,0	17,6	15,2	13,5	12,2
1,3	50,0	33,6	26,5	22,0	19,4	17,3	15,6
1,4	57,3	38,9	30,9	26,0	22,7	20,3	18,4
1,5	63,5	43,5	34,5	29,1	25,6	22,9	20,9
1,6	69,0	47,3	37,8	31,9	28,0	25,2	23,9
1,7	73,7	51,0	40,6	34,5	30,3	27,2	24,8
1,8	78,2	54,0	43,1	36,7	32,4	29,1	26,5
1,9	82,1	56,8	45,4	38,8	34,2	30,8	28,1
2,0	85,7	59,3	47,3	40,6	35,8	32,3	29,5
2,2	91,9	63,8	51,0	44,0	38,3	35,0	32,0
2,4	97,4	68,0	54,4	47,0	41,0	37,5	34,2
2,6	102,3	71,6	47,7	49,6	43,3	39,7	36,3
2,8	106,9	74,6	60,3	51,7	45,9	41,5	38,1
3,0	110,9	77,1	62,8	53,6	47,5	43,0	39,5
3,5	118,8	83,0	67,7	58,1	51,2	46,8	42,8
4,0	125,4	88,2	71,5	61,5	54,7	49,8	45,7
4,5	131,2	92,5	75,0	64,6	57,4	52,2	48,0
5,0	136,3	95,9	78,1	67,3	59,9	54,4	50,1
5,5	140,7	99,0	80,6	69,7	62,1	56,5	52,0
6,0	144,5	102,0	83,1	71,8	64,0	58,2	53,7
6,5	147,9	104,6	85,5	73,7	65,7	59,8	55,2
7,0	151,2	106,9	87,5	75,4	67,3	61,2	56,6
7,5	154,1	109,0	89,2	77,0	68,8	62,6	57,9
8,0	156,8	111,0	90,7	78,4	70,2	63,9	59,1
8,5	159,4	112,9	92,1	79,7	71,4	65,1	60,2
9,0	161,9	114,7	93,5	80,9	72,5	66,1	61,2
9,5	164,0	116,3	94,9	82,2	73,6	67,0	62,1
10	165,8	117,7	96,2	83,4	74,6	68,0	62,9
11	169,4	120,4	98,4	85,5	76,4	69,7	64,4
12	172,8	122,9	100,5	87,3	78,1	71,3	65,7
13	175,9	125,2	102,5	89,0	79,6	72,7	66,9
14	178,8	127,2	104,2	90,5	81,0	74,0	68,0
15	181,5	129,1	105,8	91,9	82,3	75,2	69,1
16	183,9	130,8	107,2	93,1	83,5	76,2	70,2
17	186,0	132,4	108,6	94,2	84,6	77,2	71,3
18	187,9	134,0	109,9	95,3	85,7	78,2	72,4
19	189,7	135,5	111,2	96,4	86,7	79,2	73,4
20	191,4	137,0	112,5	97,5	87,7	80,1	74,4
22	194,7	139,7	114,6	99,4	89,5	81,8	76,1
24	197,8	141,1	116,5	101,2	91,1	83,3	77,5
26	200,7	143,2	118,1	102,8	92,5	84,6	78,6
28	203,4	145,2	119,6	104,1	93,6	85,7	79,6
30	205,8	147,1	121,0	105,3	94,7	86,7	80,5
32	208,0	148,9	122,1	106,4	95,7	87,6	81,4
34	210,0	150,5	123,2	107,5	96,6	88,5	82,3
36	211,8	152,0	124,3	108,5	97,5	89,4	83,2
38	213,5	153,4	125,4	109,5	98,4	90,3	84,1

Продолжение табл. 2

$\eta_{отн.}$ \ c	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
40	215,1	154,7	126,5	110,5	99,3	91,1	84,8
42	216,7	155,9	127,5	111,5	100,2	91,9	85,5
44	218,2	157,1	128,5	112,4	101,0	92,6	86,2
46	219,6	158,2	129,5	113,3	101,8	93,3	86,9
48	220,9	159,2	130,5	114,1	102,5	94,0	87,6
50	222,2	160,1	131,1	114,8	103,2	94,7	88,2
55	225,2	162,6	133,3	116,6	104,8	96,2	89,5
60	228,0	164,9	135,2	118,2	106,2	97,5	90,7
65	230,6	166,5	136,7	119,4	107,3	98,6	91,9
70	233,0	167,9	138,0	120,6	108,4	99,6	93,0
75	235,2	169,3	139,3	121,7	109,4	100,6	94,0
80	237,2	170,6	140,6	122,8	110,4	101,5	94,9
85	239,0	171,9	141,8	123,9	111,4	102,4	95,7
90	240,6	173,1	142,9	124,9	112,4	103,3	96,6
95	242,1	174,3	144,0	125,9	113,4	104,2	97,2
100	243,5	175,4	145,0	126,9	114,3	105,1	97,8
105	244,9	176,4	146,0	127,9	115,2	105,9	98,4
110	246,3	177,4	147,0	128,3	116,0	106,6	98,9
115	247,7	178,4	149,0	129,6	116,7	107,2	99,4
120	249,0	179,4	148,7	130,3	117,3	107,8	99,9
125	250,2	180,4	149,5	131,0	117,9	108,3	100,4
130	251,4	181,3	150,2	131,6	118,4	108,7	100,9
135	252,5	182,2	150,9	132,2	118,9	109,2	101,4
140	253,5	183,0	151,5	132,7	119,4	109,7	101,9
145	254,4	183,7	152,1	133,2	119,9	110,2	102,4
150	255,3	184,3	152,7	133,7	120,4	110,6	102,9
160	257,0	185,6	153,7	134,7	121,4	111,5	103,8
170	258,6	186,9	154,7	135,7	122,4	112,4	104,7
180	260,2	188,1	155,7	136,6	123,4	113,3	105,5
190	261,7	189,2	156,6	137,6	124,2	114,1	106,3
200	263,2	190,2	157,5	138,3	125,0	114,9	107,1

Тиниус К. изобразил зависимость числа Фикентчера $k = f\ (\eta_{отн.}, c)$ графически[3].

Пример. Вязкость раствора поливинилхлорида в циклогексаноне с концентрацией 2 объемн. % равна 8,8 *спз* (определение в вискозиметре Хепплера). Вязкость чистого циклогексанона 2,2 *спз*.

$$\eta_{отн.} = \frac{8,8}{2,2} = 4,0$$

Из табл. 2 находим:

$$1000k = 61,5$$

Литература

1. Fikentscher H., Cellulosechem., 13, 58 (1932).
2. Wilborn F., Physikalische und Technische Prüfverfahren für Łacke. Berliner Union, Stuttgart, 1953, S. 301, 801.
3. Thinius K., Analitische Chemie der Plaste, Springer Verlag, Berlin, 1952, S. 27.

69. Масса для заполнения зажимных патронов

Реактивы		Аппаратура
Поливинилхлорид	625 г	Смеситель лабораторный
Дибутилфталат	1840 г	Протнвень стальной или чашка эмалированная
Минеральное масло	625 г	

В малый лабораторный смеситель Вернера—Пфлейдерера загружают 625 г поливинилхлорида и 1740 мл (1840 г) дибутилфталата. После перемешивания в течение 1 ч смешение прекращают и массу оставляют на 24 ч. Затем вновь включают смеситель, густую массу нагревают в течение 2 ч до 100 °С, прибавляют к ней 700 мл (625 г) минерального масла с вязкостью по Энглеру около 10° (при 20 °С) и повышают температуру в течение 1 ч до 180 °С. При этой температуре массу перемешивают еще 1 ч.

Однородную композицию выливают на стальной противень или в эмалированный сосуд и охлаждают.

Выход составляет около 2 кг. Продукт представляет собой упругий гель, плавящийся при 140—150 °С (см. примечание).

Примечание. Массу используют для передачи давления в зажимных патронах различного рода станков. В отличие от жидких материалов, например масел, глицерина и других, гель поливинилхлорида не выдавливается через зазоры винтов и поршней[1, 2].

Литература

1. Świgoń St., Uchwyty i przyrządy z masami zaciskającymi, PWT, Warszawa, 1953.
2. Kościołek Z., Zasady konstruowania uchwytów z masą plastyczną, Mechanik, 25, 313 (1952).

70. Поливиниловый спирт (омыление поливинилацетата)

$$-CH(OCOCH_3)-CH_2- + CH_3-OH \longrightarrow -CH(OH)-CH_2- + CH_3-OCOCH_3$$

Реактивы		Аппаратура
Поливинилацетат	5 г	Колба круглодонная . . емк. 200 мл
Метиловый спирт	100 мл	Мешалка
Едкое кали, 1 н. раствор в метиловом спирте	2,3 мл	Воронка Шотта
Ацетон, ч.	100 мл	Аппарат для сушки под вакуумом

В круглодонной колбе емкостью 200 мл приготавливают 5%-ный раствор поливинилацетата в метиловом спирте и при непрерывном перемешивании добавляют 2,3 мл 1 н. раствора едкого кали в метиловом спирте (4% от теоретического количества, необходимого для омыления ацетильных групп). Примерно через 0,5 ч масса образовавшегося поливинилового спирта превращается в гель, а затем в суспензию в метиловом спирте. Суспензию оставляют на 1 сутки, после чего образовавшийся плотный осадок легко отделяется от жидкости декантацией. Затем поливиниловый спирт растворяют в воде и осаждают, добавляя по каплям при интенсивном перемешивании 100 мл ацетона. Белый волокнистый осадок отделяют на воронке и остатки ацетона удаляют в вакуум-сушилке. Выход продукта составляет около 2,4 г (около 95% от теоретического). Зольность около 0,4%.

Определение степени полимеризации

Степень полимеризации поливинилацетата и поливинилового спирта определяют методом Штаудингера по вязкости разбавленных растворов при 20 °С. Используют растворы поливинилацетата в ацетоне и поливинилового спирта в воде. Вязкость определяют с помощью вискозиметра Оствальда. Степень полимеризации $\bar{P}$ рассчитывают по уравнению

$$\bar{P} = \frac{\frac{T}{t} - 1}{c} K$$

где T — время истечения раствора, сек;
t — время истечения растворителя, сек;
c — концентрация полимера;
K — постоянная, равная $2{,}6 \cdot 10^4$ (для растворов поливинилацетата в ацетоне и поливинилового спирта в воде).

Литература

1. McDowell W. H., Kenyon W. A., J. Am. Chem. Soc., 62, 415 (1940).
2. Schildknecht C. E., Vinyl and Related Polymers, J. Wiley, New York, London, 1952.

71. Поливинилформаль

$$-\underset{\substack{| \\ OCOCH_3}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{| \\ OCOCH_3}}{CH}-CH_2- + CH_2O + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -\underset{|}{CH}-CH_2-\underset{|}{CH}-CH_2- + 2CH_3COOH$$
$$O-CH_2-O$$

Реактивы	
Поливинилацетат, техн. . .	43 *г*
Уксусная кислота, ледяная	80 *мл*
Формалин, 36%-ный	36 *мл*
Серная кислота, конц. . . .	2 *мл*
Аммиак, 1%-ный раствор . .	500 *мл*

Аппаратура	
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Баня водяная	
Стакан химический . . .	емк. 1 *л*
Воронка капельная . . .	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера . . .	диам. 12 *см*

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1 *л*, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой с большим числом оборотов и термометром, при непрерывном перемешивании (см. прим. 1, 2) растворяют 43 *г* поливинилацетата в 84 *г* (80 *мл*, 1,4 *моль*) ледяной уксусной кислоты (см. прим 3). Затем к раствору добавляют 36 *мл* (40 *г*, 0,5 *моль*) 36%-ного формалина, в который предварительно вводят 2 *мл* (3,5 *г*, 0,45 *моль*) концентрированной серной кислоты, и при непрерывном перемешивании содержимое колбы нагревают до 75±5 °С и выдерживают при этой температуре в течение 24 *ч*.

Затем раствор выливают в химический стакан и при интенсивном перемешивании (см. прим. 4) медленно, по каплям добавляют воду. Сначала жидкость начинает опалесцировать, затем из нее выпадает мелкодисперсный осадок. Осадок отделяют на воронке Бюхнера и промывают последовательно 500 *мл* дистиллированной воды, 500 *мл* 1%-ного раствора аммиака и снова 1 *л* дистиллированной воды. Промытый осадок сушат в течение 12 *ч* при 60 °С.

Выход составляет 20 *г* (80% от теоретического).

Готовый продукт анализируют (см. прим. 5) на содержание ацетильных, гидроксильных и ацетальных групп по методикам, приводимым ниже.

Определение ацетильных групп

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, к которой на шлифах присоединяется обратный холодильник, помещают 25—30 *мл* свежеперегнанного пиридина. В пиридине растворяют 1,0 *г* анализируемого продукта (взвешивание производится на аналитических весах), затем добавляют 10—15 *мл* 0,5 н. раство-

ра едкого кали. Смесь нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают в течение 2 *ч*. После охлаждения смеси до комнатной температуры к ней добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты. Можно также применять обратное титрование избыточного количества соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого кали (1 *мл* 0,5 н. раствора КОН эквивалентен 0,0215 *г* ацетильных групп).

Определение гидроксильных групп

В колбу помещают 25—30 *мл* свежеперегнанного пиридина, в котором растворяют около 1 *г* анализируемого вещества. К раствору добавляют 0,5 *мл* перегнанного уксусного ангидрида. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 30 *мин* при 115 °С на масляной бане. Затем обратный холодильник промывают 5 *мл* пиридина, после чего уксусную кислоту, образующуюся из избытка уксусного ангидрида, оттитровывают 0,5 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят слепой опыт (1 *мл* 0,5 н. раствора КОН эквивалентен 0,0085 *г* гидроксильных групп).

Определение ацетальных групп

В круглодонную колбу емкостью 1 *л* помещают около 2 *г* анализируемого продукта, 125 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты и затем 125 *мл* дистиллированной воды. После перемешивания содержимого колбы проводят отгонку с водяным паром. При этом количество жидкости в колбе должно оставаться неизменным. Отбирают 500 *мл* дистиллята, в котором определяют содержание формальдегида (см. стр. 371). Содержание ацетальных групп выражают в граммах формальдегида на 100 *г* полимера.

Примечания. 1. Полиацетали получают при взаимодействии поливинилового спирта или поливинилацетата с различными альдегидами, чаще всего с формальдегидом и масляным альдегидом.

2. В зависимости от степени полимеризации растворение продолжается 0,5—1 *ч*.

3. При использовании уксусной кислоты меньшей концентрации скорость ацеталирования понижается.

4. Если используют мешалку с малым числом оборотов, получение полимера в виде порошка затруднительно. Не следует также подавать осадитель (воду) слишком быстро.

5. Поливинилформаль со степенью ацеталирования, равной 65%, растворяется в ацетоне; со степенью ацеталирования 78—80% — в смеси спирт—бензол (1 : 4); выше 80% — лишь в таких растворителях, как фенол, пиридин, хлорированные углеводороды.

Другие методы получения

Описанный выше метод разработан Ушаковым и Ивом[1] и цитируется в работах Шульца и Мюллера[2], а также Фицхага[3]. Поливинилформаль может быть также получен взаимодействием поливинилацетата с параформальдегидом[4] и поливинилового спирта с формалином[2]. Синтез поливинилбутираля описан Ушаковым с сотрудниками[5].

Литература

1. Ушаков Н. С., Ив О. Б., ЖПХ, 19, 353 (1946).
2. Schultz G., Müller G., Kunststoffe, 42, 298 (1952).
3. Fitzhugh A. F., Lavin E., Morrison G. O., J. Electrochem. Soc., 100, 351 (1953).
4. Ушаков С. Н., Марков И. Ф., Шилина Е. П., Хим. пром., 18, 19 (1941).
5. Ушаков С. Н., Арбузова И. А., Ростовский Б. Н., ЖПХ, 19, 126 (1946).

72. Поливинилацетат (эмульсионная полимеризация)

Реактивы

Винилацетат (см. прим. 1)	10 *г*
Бикарбонат натрия	0,3 *г*
Петепон G (эмульгатор)	0,3 *г*
Персульфат аммония	0,1 *г*
Алюмоаммониевые квасцы	0,75 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Мешалка с ртутным затвором	
Баня водяная	
Стакан химический	емк. 500 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают 10 *г* (0,12 *моль*) свежеперегнанного винилацетата (см. прим. 1) и 45 *мл* дистиллированной воды, в которой предварительно растворяют 0,3 *г* бикарбоната натрия и 0,3 *г* эмульгатора петепон G. Отдельно приготовляют раствор 0,1 *г* (0,0005 *моль*) персульфата аммония в 5 *мл* дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают при интенсивном перемешивании на водяной бане до 50 °С, затем добавляют раствор персульфата аммония (см. прим. 2). Реакция протекает с выделением тепла, поэтому для поддержания постоянной температуры (50 °С) необходимо охлаждать колбу.

По окончании реакции (примерно через 2 *ч*) содержимое колбы выливают в химический стакан, разбавляют 120 *мл* дистиллированной воды и при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0,75 *г* алюмоаммониевых квасцов в 25 *мл* дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. При этом полимер коагулирует. Его отделяют на шоттовском фильтре, промывают 4 раза водой порциями по 100 *г* — сначала теплой водой (<40 °С), а затем холодной и сушат при 50 °С.

Выход поливинилацетата составляет 9,5 *г* (около 95% от теоретического).

Примечания. 1. Технический винилацетат стабилизуют введением ингибитора для предотвращения самопроизвольной полимеризации при хранении. Для удаления ингибитора мономер перегоняют непосредственно перед использованием (темп. кип. 73 °С).

2. Раствор инициатора добавляют лишь по достижении реакционной системой температуры 50 °С для того, чтобы полученный полимер имел меньшую полидисперсность. Температура полимеризации влияет на степень полимеризации продукта. В связи с этим необходимо тщательно регулировать температуру в процессе полимеризации.

Литература

1. Ellis C., The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publ. Corp., New York, 1948, p. 1016.
2. Schildknecht C. F., Vinyl and Related Polymers, J. Wiley, New York, London, 1952.

73. Блочная полимеризация метилметакрилата

Реактивы

Метилметакрилат	101 *г*
Полиметилметакрилат литьевой	25 *г*
Едкий натр, 5%-ный раствор в 20%-ном растворе хлористого натрия	200 *мл*
Перекись бензоила или гидроперекись *трет*-бутила	
Азот или двуокись углерода из баллона	

Аппаратура

Воронка делительная	емк. 200 *мл*
Воронка Бюхнера	диам. 10 *см*
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Баня водяная	
Сита лабораторные	0,25—5 *мм*
Формочки стеклянные или металлические	
Автоклав	

Навеску 101 *г* (108 *мл*, 1 *моль*) технического метилметакрилата встряхивают в делительной воронке емкостью 200 *мл* с 200 *мл* 5%-ного раствора едкого натра в 20%-ном растворе хлористого натра. Верхний слой отделяют, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют через бумажный фильтр (см. прим. 1).

В мономере, из которого удален ингибитор, растворяют 0,02—0,1 *г* (0,08—0,4 *ммоль*) инициатора — перекиси бензоила или 0,02—0,1 *г* (0,2—1 *ммоль*) гидроперекиси *трет*-бутила (см.

прим. 2). После полного растворения инициатора раствор вторично фильтруют через бумажный фильтр и используют для полимеризации (см. прим. 3). Приготовленные стеклянные или металлические формы заполняют раствором полимера в мономере, который можно приготовить путем частичной полимеризации мономера или растворением полимеров в мономере.

Для получения форполимера мономер, содержащий инициатор, нагревают в круглодонной колбе емкостью 200 *мл* с обратным холодильником на водяной бане до 80 °C (см. прим. 4). Содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Реакция носит экзотермический характер; если содержимое колбы начинает кипеть, колбу охлаждают водой. В процессе нагревания вязкость массы постепенно возрастает; через 15—30 *мин* от начала нагрева смесь имеет консистенцию глицерина. Колбу охлаждают водой до комнатной температуры. В случае необходимости препарат хранят в холодильнике (см. прим. 5).

Другой способ основан на том, что к мономеру, содержащему инициатор, добавляют измельченный и просеянный через сито с отверстиями диаметром меньше 1 *мм* литьевой полиметилметакрилат (см. прим. 6). При введении полимера необходимо перемешивать содержимое колбы во избежание слипания частиц полимера. Вязкость раствора зависит от количества введенного полиметилметакрилата; обычно добавляют 15 *г* полимера на 100 *г* мономера.

В процессе приготовления «сиропа» образуется вязкая жидкость, содержащая пузырьки воздуха. Воздух удаляют вакуумированием раствора в вакуум-эксикаторе (см. прим. 7). Мелкие воздушные пузырьки можно удалить также, поместив колбу в холодильник (прим. 8).

«Сироп» выливают в стеклянные или металлические формы (см. прим. 9).

Следующую стадию полимеризации проводят в сушильном шкафу или автоклаве. Заполненную сиропом форму герметизируют и помещают в сушильный шкаф или термостат, где выдерживают при 40—45 °C в течение 5—10 дней (см. прим. 10). После извлечения из формы образцы нагревают до 80 °C для устранения внутренних напряжений (продолжительность выдержки составляет 2 *ч* на каждые 10 *мм* толщины) и затем медленно охлаждают.

По другому методу наполненные сиропом формы закрывают целлофаном и выдерживают при комнатной или умеренно повышенной температуре (например, около калорифера) до момента гелеобразования. После этого форму помещают в автоклав, вытесняют воздух током двуокиси углерода или азота из

баллона, создают давление порядка 2,5—10 *ат* и проводят полимеризацию при 70—130 °C (7—10 *ч*). Затем автоклав охлаждают, не уменьшая давления (см. прим. 11).

Примечания. 1. Технический метилметакрилат полимеризуется после введения инициатора и без предварительного удаления ингибитора. Однако получаемый при этом продукт имеет желтоватый оттенок; реакция протекает значительно медленнее.

2. Количество инициатора подбирается в зависимости от размера изготовляемого образца; чем больше объем формы и толщина изделия, тем меньшее количество инициатора необходимо ввести. Продолжительность полимеризации при этом увеличивается.

3. Инициатор вводят в такое количество мономера, которое может быть израсходовано в течение рабочего дня. При 0 °C (в холодильнике) метилметакрилат полимеризуется лишь за 10—20 суток.

4. Мономер горюч; в смеси с воздухом взрывает. Поэтому полимеризацию проводят на водяной бане, обогреваемой электроплиткой с закрытой спиралью; находящиеся поблизости газовые горелки следует погасить.

5. Сироп стабилен при 0 °C в течение нескольких недель. При 20 °C он в течение нескольких дней загустевает, а затем превращается в твердую массу.

6. Чем лучше измельчен полимер, тем легче и быстрее происходит растворение.

7. Наличие в сиропе пузырьков воздуха приводит к образованию пустот в блоке полимера.

8. При понижении температуры растворимость газов в сиропе повышается.

9. Полиметилметакрилат прилипает к поверхности металла; для предотвращения этого явления следует использовать хромированные и тщательно полированные формы или покрывать поверхность формы тонким слоем стеарина.

10. При полимеризации блоков толщиной более 15 *мм* в полимере могут образовываться пузырьки газов вследствие плохого теплоотвода и местного перегрева массы. Такие блоки ормуют под давлением в автоклаве или изготавливают путем постепенного наращивания слоев. Герметизированные формы можно нагревать на водяной бане—термостате. В сушильном шкафу для улучшения теплообмена между формой и окружающей средой устанавливают вентиляторы.

11. Полимеризацией в блоке изготавливают листы полиметилметакрилата (органическое стекло) различной толщины. Этот метод используют также для заливки моделей или анатомических препаратов.

Литература

1. Spilner A. J., Modern Plastics, 31, [3], 129 (1953).
2. Wright C. E., Mod. Plast., October, 113 (1951).
3. Schildknecht C. E., Vinyl and Related Polymers, J. Wiley, New York, London, 1952.

74. Сополимеризация метилакрилата с винилацетатом

Реактивы		Аппаратура	
Метилакрилат	26,5 *мл*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Винилацетат	138 *мл*	Прибор для перегонки	
Бензол, ч.	200 *мл*	Мешалка механическая	
Перекись бензоила, ч.	1,24 *г*	Воронка Бюхнера	диам. 12 *см*
Метиловый спирт	500 *мл*	Баня масляная	
Азот из баллона			

Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, термометром и трубкой, опущенной до дна колбы, помещают на масляную баню. В колбу загружают 26,5 *мл* (25,8 *г*, 0,3 *моль*) метилакрилата (см. прим. 1), 138 *мл* (129 *г*, 1,5 *моль*) винилацетата и 200 *мл* бензола и добавляют 1,24 *г* перекиси бензоила. Через трубку подают слабый ток азота, очищенного от кислорода, и нагревают содержимое колбы до кипения. Массу выдерживают при кипении в течение 20 *ч*.

После этого в колбу вливают 500 *мл* метилового спирта и отгоняют бензол (см. прим. 2). Раствор полимера переносят в химический стакан; полимер осаждают водой при интенсивном перемешивании.

Осадок отделяют на воронке Бюхнера, трижды промывают водой и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Выход продукта составляет около 140 *г* (около 90% от теоретического). Сополимер представляет собой порошок, растворимый в спирте и эфире (см. прим. 3).

Примечания. 1. Оба мономера перед использованием следует очистить от ингибиторов ректификацией (температура кипения винилацетата 72—73 °С, метилакрилата 79—82 °С).

2. Состав азеотропной смеси: бензол 60,4 вес. %, метиловый спирт 39,6 вес. %; температура кипения азеотропа 58 °С.

3. Сополимер после омыления может быть использован для пропитки бумаги с целью придания ей водостойкости.

Другие методы получения

Описанный выше метод разработал Азорлос[1]. Общие сведения о методах получения и свойствах сополимеров метилакрилата и винилацетата содержатся в монографии Шилдкнехта[2].

Литература

1. Пат. США 2661308.
2. Schildknecht C. E., Vinyl and Related Polymers. J. Wiley, New York, London, 1952.

75. Полиэфирная смола на основе диаллилфталата

$$C_6H_4(COO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2)_2 \longrightarrow C_6H_4\begin{pmatrix}{-}COOCH_2 \\ {-}COOCH_2\end{pmatrix},\ \text{звенья } {-}CH{-}CH_2{-}$$

Реактивы

Диаллилфталат (см. опыт 11)	15 *мл*
Перекись бензоила, ч.	0,84 *г*
Перекись циклогексанона (см. прим. 2)	0,67 *г*
Нафтенат кобальта, 6%-ный раствор в бензоле	1,1 *мл*
Метилметакрилат	
Трихлорэтилен, ч.	
Едкий натр, 1%-ный раствор	
Азот из баллона	

Аппаратура

Стакан химический	емк. 500 *мл*
Ампула	емк. 30 *мл*
Форма алюминиевая или стеклянная	
Баня со льдом	

Подготовка стеклоткани

Из стеклоткани (прим. 1) вырезают четыре куска размером 50×75 *мм*, помещают их в стакан емкостью 500 *мл* и кипятят в дистиллированной воде в течение 0,5 *ч*. После высушивания ткань промывают в трихлорэтилене при комнатной температуре (см. прим. 3) в течение 0,5 *ч* и затем кипятят 5 *мин* в 1%-ном растворе едкого натра. Остаток щелочи удаляют промывкой в дистиллированной воде до исчезновения щелочной реакции (по фенолфталеину).

Подготовленную таким образом ткань сушат при 140 °С в течение 0,5 *ч*.

Получение форполимера (см. прим. 4)

В ампулу емкостью 30 *мл*, помещенную в баню со льдом, загружают 0,84 *г* (0,0035 *моль*) перекиси бензоила и затем 16,8 *г* (15 *мл*, 0,068 *моль*) свежеперегнанного диаллилфталата.

Ампулу продувают азотом, не содержащим следов кислорода, и запаивают. По извлечении из бани ампулу встряхивают до полного растворения перекиси. Полимеризацию проводят при 80 °С в течение 5 *ч*.

Полученный продукт представляет собой густую бесцветную маслообразную жидкость (см. прим. 5).

Получение образца стеклопластика

Охлажденный форполимер тщательно смешивают в чашке с пастой, полученной при осторожном растирании 0,67 *г* (0,003 *моль*) перекиси циклогексанона в 2,25 *г* (2,5 *мл*, 0,043 *моль*) метилметакрилата, не содержащего ингибитора (см. прим. 6). Затем добавляют 1,1 *мл* 6%-ного раствора нафтената кобальта в бензоле (см. прим. 7).

Подготовленную стеклоткань тщательно пропитывают форполимером, помещают в прямоугольную алюминиевую (или

стеклянную) форму с размерами, соответствующими размерам кусков ткани, придавливают сверху алюминиевой (стеклянной) плиткой с небольшим грузом и оставляют при комнатной температуре (примерно 20 °C) на 60 *ч* (см. прим. 8).

Получают прозрачный, слегка желтоватый, неплавкий и нерастворимый материал, отличающийся высокой прочностью.

Примечания. 1. Применяется техническая стеклоткань I=221, однонаправленная, польского производства.

2. Перекись циклогексанона

```
    CH2—CH2              CH2—CH2
   /       \            /       \
H2C         C—O—O—C             CH2
   \       / \     / \          /
    CH2—CH2  OH   HO  CH2—CH2
```

3. Эта операция производится для удаления замасливателя (шлихты).

4. В случае получения полимера в виде геля его можно растворить в метилметакрилате (консистенция густого сиропа). Последующие операции проводят в соответствии с приведенной методикой. Полимер имеет свободные двойные связи.

5. При использовании недостаточно чистого сырья качество продукта ухудшается.

6. Метилметакрилат очищается от ингибитора перегонкой на ректификационной колонне.

7. Нафтенат кобальта должен быть чистым.

8. Для увеличения механической прочности стеклотекстолита образец выдерживают 12 *ч* при 70 °C.

Другие методы получения

Метод подготовки стеклоткани разработан Новалиньским и др.[1], получение форполимера и стеклотекстолита — Трохимчуком[2].

Перекись циклогексанона можно получить методом Майлеса с сотрудниками[3], нафтенат кобальта — по Дринбергу[4] (см. опыт 31, вместо лакового бензина следует использовать бензол).

Общие сведения о синтезе и свойствах полиэфирных смол приведены в монографии Бьоркстена[5].

Литература

1. Nowaliński A., Dziembowski L., Kozłowski J., Sprawozdanie z prac Instytutu Morskiego, Gdańsk, 1958, str. 30.
2. Trochimczuk W., неопубликованная работа.
3. Milas N. A., Harris S. A., Panagiotakos P. C., J. Am. Chem. Soc., 61, 2430 (1939).
4. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
5. Bjorksten J., Polyesters and their Applications, Reinhold Publ. Inc., New York, 1956.

76. Поли-2-винилпиридин

Реактивы

2-Винилпиридин, ч. (см. опыт 21)	60 *г*
Этиловый спирт	170 *г*
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (порофор N), ч.	0,1 *г*
Этиловый эфир	1 *кг*
Пальмитат натрия	2 *г*
Персульфат калия	0,1 *г*
трет-Бутиловый спирт	
Бензол, ч.	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая с гидравлическим затвором	
Холодильник обратный	
Баня водяная	
Стеклянная ампула	емк. 150 *мл*
Термостат (70 °C)	
Стакан химический	емк. 4 *л*
Воронка Бюхнера	
Вакуум-сушильный шкаф	

А. Полимеризация в растворе (низкомолекулярный продукт)

Навеску 30 *г* (30,3 *мл*, 0,285 *моль*) свежеперегнанного 2-винилпиридина растворяют в 70 *г* (88 *мл*) этилового спирта, к которому предварительно добавляют 0,1 *г* динитрила азо-бис-изомасляной кислоты. Раствор заливают в стеклянную ампулу емкостью 150 *мл* и нагревают при пониженном давлении до начала кипения этилового спирта. Затем в ампулу вводят чистый азот, очищенный от кислорода с помощью раствора пирогаллола или путем пропускания над нагретыми медными опилками. Удаляют газ вакуум-насосом и запаивают ампулу. Приготовленный таким образом раствор мономера выдерживают с инициатором полимеризации в термостате при 70 °C в течение 4—5 суток (см. прим. 1). Образуется высоковязкий спиртовой раствор поливинилпиридина, слегка окрашенный в желтый цвет. После охлаждения ампулу вскрывают и при энергичном перемешивании выливают спиртовой раствор в воду (примерно 2—3 *л*). Получившийся поли-2-винилпиридин осаждается в виде трудно фильтруемого осадка (см. прим. 2) желтоватого цвета.

После фильтрования сырой продукт сушат в вакууме при температуре, не превышающей 50 °C, после чего вновь растворяют в спирте (80 *мл*). Спиртовой раствор выливают при сильном перемешивании в этиловый эфир (1 *л*). При этом полимер осаждается в виде белого порошка. Очистку путем осаждения из спиртового раствора производят повторно, затем отфильтрованный полимер сушат в вакууме при температуре 50 °C. Выход полимера около 25 *г* (83% от теоретического). Средний молекулярный вес составляет около 25 000 (вискозиметрическое определение).

Б. Полимеризация в эмульсии (высокомолекулярный продукт)

Навеску 2 *г* пальмитата натрия и 0,1 *г* персульфата калия растворяют в 70 *мл* дистиллированной воды; в приготовленном растворе эмульгируют 30 *г* свежеперегнанного 2-винилпиридина путем сильного встряхивания или перемешивания (см. прим. 3). Затем эмульсию нагревают в закрытом сосуде в инертной атмосфере (азот) в течение 20 *ч* при 50 °С при непрерывном встряхивании (см. прим. 4).

Образующийся полимер коагулирует в виде рыхлой массы, достаточно твердой, чтобы ее можно было измельчить в мелкие гранулы. Измельченный полимер кипятят в дистиллированной воде при непрерывном перемешивании в течение 48 *ч*, добавляя воду с учетом количества испарившейся воды в том случае, если кипячение ведут в открытом сосуде. После высушивания в вакуум-сушильном шкафу при температуре 50—70 °С предварительно очищенный полимер растворяют в 150 *г* *трет*-бутилового спирта и после фильтрования (в случае необходимости) раствор при непрерывном перемешивании выливают по каплям в бензол (1000 *мл*). Продукт осаждается в виде белого порошка, который сушат под вакуумом при 50—70 °С. Выход полимера составляет 20—25 *г* (70—85% от теоретического). Средний молекулярный вес порядка 670 000 (вискозиметрическое определение).

Примечания. 1. Кислород сильно ингибирует полимеризацию. Очень важно как можно полнее удалить кислород из сферы реакции. В связи с этим азот из баллона следует дополнительно очищать от содержащегося в нем кислорода, пропуская его через щелочной раствор пирогаллола или через нагретые в муфеле медные стружки.

Вакуумирование ампулы проводят с целью удаления кислорода из пространства над раствором мономера. Можно также вести полимеризацию в герметически закрытой колбе (резиновыми пробками для герметизации пользоваться нельзя).

2. Если фильтроваиие полимера через воронку затруднено, осадок можно отделить от жидкости центрифугированием в пробирке. При этом осадок полимера легко отделяется декантацией.

3. Эмульсии мономера при использовании пальмитата натрия не очень стабильны, но сравнительно легко образуются при сильном перемешивании мешалкой или с помощью аппарата для встряхивания.

4. Полимеризацию можно проводить в стеклянной аппаратуре при атмосферном давлении (применяя ток азота и механическую мешалку с гидравлическим затвором) или в герметическом сосуде (ампула, бутыль) с использованием аппарата для встряхиваиия.

Литературу и способы получения мономерного 2-винилпиридина см. в опыте 21.

77. Полимеризация акрилонитрила

Реактивы		Аппаратура	
Акрилонитрил	20 *г*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Сернокислое железо, моногидрат	0,02 *г*	Холодильник обратный	
Серная кислота, конц.	1 *мл*	Воронка капельная	
Перекись водорода, 30%-ная	1 *мл*	Воронка Бюхнера	диам. 70 *мм*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой, загружают 90 *мл* воды, в которой растворены 0,02 *г* сернокислого железа и 1 *мл* концентрированной кислоты. Затем включают мешалку и вводят в колбу 20 *г* (0,34 *моль*) акрилонитрила; через 1 *мин* добавляют еще 90 *мл* воды, в которой растворен 1 *мл* 30%-ной перекиси водорода (см. прим. 1). После дополнительного перемешивания массы в течение 1 *мин* мешалку выключают. Примерно через 2 *мин* содержимое колбы мутнеет и температура среды (первоначально около 24 °С) возрастает в течение 40—60 *мин* до 45 °С (см. прим. 2). Содержимое колбы оставляют еще на 30 *мин*. Для полного осаждения полимера добавляют около 200 *мл* холодной воды и включают мешалку, чтобы предотвратить комкование осадка. Смесь фильтруют на воронке Бюхнера и трижды промывают дистиллированной водой.

Полученный полиакрилонитрил сушат при 60 °С в течение 10 *ч* и затем при 100 °С в течение 2 *ч*.

Выход полимера составляет 18 *г* (90% от теоретического). Продукт представляет собой белый порошок, растворимый только в диметилформамиде.

Примечания. 1. Акрилонитрил обладает весьма сильным токсическим действием; при работе с ним следует принимать строгие меры предосторожности.

2. Удачное проведение опыта зависит от чистоты инициаторов: сульфата железа и перекиси водорода. Если реакция протекает слишком медленно, следует увеличить количество инициаторов вдвое. Полимер после тщательной отмывки мономера нетоксичен.

Другие методы получения

Описанный метод полимеризации акрилонитрила разработан Кувером[1] и описан Хуньяром и Райхертом[2]. Соммершог[3] применил для полимеризации инициирующую систему, состоящую из персульфата и пиросульфита калия.

Литература

1. Пат. США 2503249; англ. пат. 573055; пат. США 2436926.
2. Hunyar A., Reichert H., Faserforsch. u. Textilchemie, 5, 1 (1954).
3. Sommerskog N., Acta Chim. Scand., 1644 (1955).

78. Полиакрилат натрия (гидролиз полиакрилонитрила)

$$-CH_2-CH(CN)- + NaOH + H_2O \longrightarrow -CH_2-CH(COONa)- + NH_4OH$$

Реактивы

Полиакрилонитрил	10 *г*
Едкий натр, 8%-ный раствор	110 *мл*
Метанол	250 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 300 *мл*
Холодильник обратный (с 6 шариками)	
Стакан	емк. 500 *мл*
Баня масляная	

В круглодонную колбу емкостью 300 *мл,* снабженную обратным холодильником вливают 110 *м* (0,22 *моль)* 8%-ного раствора едкого натра и всыпают 10 *г* (0,2 *моль*) тонко измельченного полиакрилонитрила. Смесь нагревают на масляной бане до кипения (температура бани около 100—110 °С) и выдерживают примерно 13 *ч*. Когда раствор становится бесцветным и прозрачным, нагревание прекращают, раствор охлаждают и выливают в стакан емкостью 500 *мл*, нейтрализуют 0,5 н. соляной кислотой до pH = 8—8,2 по универсальному индикатору.

Полиакрилат натрия осаждают из раствора добавлением 150 *мл* метанола. Полученный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают метанолом до исчезновения следов хлоридов в маточном растворе. Очищенный полиакрилат натрия сушат на воздухе в течение 48 *ч* (см. прим. 1). Выход полимера составляет 15,6 *г*.

Полиакрилат натрия представляет собой белый порошок. растворимый в воде; плавится с разложением.

Примечание. 1. Свободную полиакриловую кислоту получают подкислением 5%-ного водного раствора полиакрилата натрия эквивалентным количеством 10%-ной соляной кислоты. Выпавшую в осадок полиакриловую кислоту промывают водой до исчезновения следов хлоридов в маточном растворе, а затем сушат на воздухе в течение 48 *ч*.

Другие методы получения

Приведенный метод является модификацией методов, описанных Керном[1] и Марком[2]. Кислотный гидролиз полиакрилонитрила описан Кудрявцевым[3].

Литература

1. Kern W., Fernow W., J. Pract. Chem., 160, 281 (1942).
2. Mark H., Fikentscher H., пат. США 1984417, 1952 г.
3. Кудрявцев Г., Жаркова М., ЖПХ, 29, 1103 (1956).

79. Сульфированный полистирол

$$-CH(C_6H_5)-CH_2- + H_2SO_4 \longrightarrow -CH(C_6H_4SO_3H)-CH_2- + H_2O$$

Реактивы

Полистирол, гранулы	20,8 *г*
Серная кислота, конц.	100 *г*
Сернокислое серебро	0,8 *г*
Анионит	250 *г*
Едкий натр, 6%-ный раствор	1,5 *л*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Химические стаканы, 2 шт.	по 1 *л*
Баня глицериновая или масляная	
Колонна стеклянная для ионного обмена	
Чашка	диам. 22 *см*

Навеску 20,8 *г* (0,2 *моль*) полистирола в виде гранул нагревают в колбе на глицериновой бане в течение 5 *ч* при 80—110 °С с 100 *г* (1,0 *моль*) концентрированной серной кислоты, в которой предварительно растворяют при нагревании 0,8 *г* (0,0026 *моль*) сернокислого серебра. Полученную вязкую коричневую массу растворяют, добавляя к ней постепенно 700 *мл* воды. Растворение можно ускорить нагреванием смеси до 80 °С. Прозрачный, почти бесцветный раствор освобождают от избытка серной кислоты на ионообменной колонне. Для этого в стеклянную трубку диаметром 30 *мм,* длиной 800 *мм,* закрытую с одной стороны резиновой пробкой со стеклянным краном, вводят тампон из стеклянной ваты, а затем около 250 *г* анионита (см. прим. 1), диспергированного в воде. Колонну следует заполнить так, чтобы между гранулами анионита не было пузырьков воздуха. Через слой анионита в течение 1 *ч* пропускают 1500 *мл* 6%-ного раствора едкого натра или карбоната натрия, а затем промывают колонну дистиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не приобретут нейтральной реакции по фенолфталеину (см. прим. 2). На ионообменную смолу, подготовленную таким образом, подают раствор, полученный при сульфировании. Скорость подачи регулируют так, чтобы она составляла около 10 *мл/мин*.

После пропускания половинного количества раствора полиэлектролита колонну промывают малым количеством воды, повторно регенерируют 6%-ным раствором едкого натра, промывают водой и пропускают оставшееся количество раствора. Прошедший через колонну раствор сначала упаривают на водяной бане, затем сушат в вакуум-сушильном шкафу (при 50—60 °С) или в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. По-

лучают пластинки светло-желтого цвета, легко растворимые в воде.

Выход продукта (см. прим. 3) составляет 27 *г* (около 75% от теоретического).

Примечания. 1. Можно использовать любой ионит слабой или средней основности, например вофатит MN, амберлит IR4B, анионит FDP и другие.

2. Для отмывки щелочи после регенерации необходимо большое количество воды—около 20 *л*; несколько меньшее количество требуется при регенерации содой. Воду можно пропускать через колонну быстрее, чем щелочь (2—3 *ч*).

3. Продукт загрязнен солью серебра. Для устранения ионов серебра раствор фильтруют через фильтр, наполненный катионитом. Катионит (около 10 *г*) промывают предварительно 150 *мл* 6%-ной соляной кислоты, а затем водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому красному.

Другие методы получения

Приведенный метод сульфирования полистирола описан Нейхофом[1]. По Зигнеру[2], линейный растворимый сульфированный полистирол получают действием комплекса диоксана и трехокиси серы на полистирол.

Литература

1. Neihof R., J. Phys. Coll. Chem., 58, 916 (1954).
2. Signer R., Demagistri A., Müller C., Makromol. Chem., 18/19, 139 (1956).

80. Метилцеллюлоза

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + NaOH + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_3)_k]_n + Na_2SO_4 + H_2O$$

(*k*—степень замещения)

Реактивы

Отбеленный хлопковый линт	10 *г*
Диметилсульфат	67 *г*
Едкий натр, 40%-ный раствор	220 *мл*
Толуол	300 *мл*

Аппаратура

Стакан стеклянный	емк. 200 *мл*
Часовое стекло	диам. 10 *см*
Воронка Бюхнера	диам. 15 *см*
Центрифуга (кислотоупорная)	
Банка с притертой пробкой	емк. 500 *мл*
Колба коническая	емк. 500 *мл*

Навеску 10 *г* (0,06 *моль*) отбеленного воздушно-сухого линта увлажняют в течение 1—1,5 *ч* водяным паром на воронке Бюхнера, укрепленной на конической колбе, в которой кипятят воду. Увлажненный линт, содержащий около 30% воды, помещают на 2 суток в банку с притертой крышкой (содержание воды определяют взвешиванием материала до и после увлажне-

ния). Подготовленный таким образом линт помещают в высокий стеклянный стакан емкостью 250 *мл*, наливают 150 *мл* 40%-ного раствора едкого натра и прикрывают часовым стеклом. Через 20 *мин* часть раствора NaOH декантируют и восполняют это количество новой порцией 40%-ного раствора едкого натра. Через 1 *ч* со времени погружения линта в раствор NaOH из щелочной целлюлозы удаляют избыток щелочи, отжимая ее на воронке Бюхнера и отделяя в кислотоупорной центрифуге до тех пор, пока масса продукта не составит 45—50 *г*.

Затем щелочную целлюлозу погружают в предварительно приготовленную метилирующую смесь, состоящую из 300 *мл* толуола и 50 *мл* (67 *г*, 0,9 *моль*) диметилсульфата (см. прим. 1). Метилирование проводят в банке с притертой крышкой. В течение первых часов смесь часто встряхивают, затем оставляют на ночь. После этого смесь фильтруют через шоттовский фильтр № 1 и промывают кипящей дистиллированной водой (см. прим. 2) в течение 10—15 *мин*. Полученный продукт является достаточно чистым; остатки толуола можно удалить кипячением в воде в открытом стакане в течение 10 *мин*. После высушивания в вакуум-сушильном шкафу при 80 °С получают продукт, не растворяющийся в холодной воде, но набухающий в ней. Для получения водорастворимого продукта необходимо несколько раз повторить операцию этерификации.

Смесь извлекают из банки, в которой проводили этерификацию, отжимают или центрифугируют для удаления максимального количества жидкости и сразу же погружают в 40%-ный раствор едкого натра; затем повторяют обработку щелочью и этерификацию описанным способом (см. прим. 3). После пятикратной этерификации получают продукт, содержащий около 30% метоксильных групп и растворяющийся в холодной воде (см. прим. 4).

Примечания. 1. Применяют свежеперегнанный диметилсульфат. Это вещество обладает сильным ядовитым действием.

2. В зависимости от степени этерификации метилцеллюлоза растворяется или набухает в холодной воде, но не растворяется в горячей.

3. Продукт, предназначенный для повторной этерификации, не следует промывать водой, так как при такой промывке в 40%-ном едком натре образуются комки, что значительно затрудняет доступ реагентов (едкого натра и диметилсульфата).

4. Содержание метоксильных групп (степень замещения) определяют методом, описанным в книге Бауэра[1] (метод Фибока и Шваппаха[2]).

Другие методы получения

Описанный выше метод получения метилцеллюлозы основан на результатах исследований Пексу и сотрудников[3,4]. В промышленности для этерификации целлюлозы применяют исклю-

чительно хлористый метил; реакцию проводят под давлением[5–7]. Ряд сведений о свойствах и получении метилцеллюлозы содержит монография Отта и Сперлина[8]. Лабораторные методы получения метилцеллюлозы приведены в монографиях Доре[9] и Хойзера[10]. Много данных о получении и свойствах эфиров целлюлозы, в том числе и метилцеллюлозы, содержит книга Роговина и Шорыгиной[11].

Литература

1. Бауэр К., Анализ органических соединений, Издатиилит, 1953.
2. Vieböck F., Schwappach A., Z. anal. Chem., **91**, 360 (1933).
3. Rebenfeld L., Pacsu E., Text. Res., J., **24**, 941 (1954).
4. Steele R., Pacsu E., Text. Res., J., **19**, 771 (1949).
5. BIOS 547.
6. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, München—Berlin, 1954, Bd. 5, S. 170—171.
7. Kirk R. E., Othmer D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, v. 3, The Interscience Encyclopedia, New York, 1949, p. 384.
8. Ott E., Spurlin H. M., Cellulose and Cellulose Derivatives, Interscience Publ., New York—London, 1954, v. 2, p. 930—937.
9. Dorée Ch., The Methods of Cellulose Chemistry, Chapman and Hall, London, 1950, p. 313—317.
10. Heuser E., The Chemistry of Cellulose, John Wiley and Sons, New York—London, 1944, p. 379—391, 395.
11. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 460—477.

81. Этилцеллюлоза

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + NaOH + C_2H_5Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OC_2H_5)_k]_n + NaCl + H_2O$$

(*k*—степень замещения)

Побочные реакции:

$$NaOH + C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5OH + NaCl$$
$$NaOH + C_2H_5Cl + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + NaCl + H_2O$$

Реактивы

Хлористый этил из баллона	500 *г*
Линт хлопковый отбеленный с содержанием целлюлозы выше 98,5%	100 *г*
Едкий натр, 50%-ный раствор	1400 *г*
Муравьиная кислота	500 *г*

Аппаратура

Стакан фарфоровый, 2 шт.	емк. 2 и 5 *л*
Автоклав никелированный с мешалкой	емк. 5 *л*
Смеситель Вернера—Пфлейдерера из кислотоупорной стали	емк. 2 *л*
Воронка Бюхнера с плотным кислотоупорным фильтром	

Приготовление щелочной целлюлозы

Навеску 100 *г* отбеленного воздушно-сухого линта помещают в фарфоровый стакан емкостью 2 *л* и заливают 1400 *г* (17,5 *моль*) 50%-ного водного раствора едкого натра. Через 0,5 *ч* содержимое стакана переносят в смеситель Вернера—Пфлейдерера из кислотоупорной стали и перемешивают в течение 3,5 *ч* при 30—40 °С. Получают хорошо растертую кашицу, которую используют для этилирования (см. прим. 1). Другой способ приготовления щелочной целлюлозы основан на том, что линт заливают 50%-ным едким натром непосредственно в смесителе; при этом используют более мощные смесители. Сначала добавляют 75% необходимого количества едкого натра и перемешивают массу в течение 2,5—3,0 *ч*. Остальное количество щелочи добавляют в конце процесса.

Этерификация

Щелочную целлюлозу загружают в автоклав (см. прим. 2) емкостью 5 *л* и подают из баллона 500 *г* (7,75 *моль*) хлористого этила. Содержимое автоклава непрерывно перемешивают якорной мешалкой (30 *об/мин*).

В начале реакции в автоклаве поддерживают температуру 90—100 °С, затем ее постепенно повышают до 130 °С; давление в аппарате составляет 25—30 *ат*. Перемешивание продолжают в течение 12—14 *ч*. Затем выключают обогрев и уменьшают давление, одновременно отгоняя побочные продукты реакции: этиловый спирт, этиловый эфир и воду. Теплую реакционную массу выливают в фарфоровый стакан с водой емкостью 5 *л*. Этилцеллюлоза выделяется в виде пористых комочков, которые отделяют на воронке Бюхнера с фильтром из проволочной сетки (изготовленной из кислотоупорной стали) и промывают водой. Для лучшей отмывки крупные кусочки материала следует растереть в фарфоровой ступке. Этилцеллюлозу, отмытую от щелочи, заливают 0,5%-ным раствором муравьиной кислоты и оставляют на несколько часов, изредка перемешивая массу. Затем этилцеллюлозу отсасывают на воронке Бюхнера с кислотоупорным фильтром. Продукт многократно промывают дистиллированной водой и сушат при 80 °С.

Выход этилцеллюлозы, содержащей около 47% этоксигрупп (степень замещения 2,40), составляет 120 *г* (см. прим. 3). Температура размягчения 135 °С.

Примечания. 1. Таким же образом приготовляют щелочную целлюлозу для получения карбоксиметилцеллюлозы, используя 18%-ный едкий натр. Из кашицы на центрифуге удаляют избыток щелочи: масса кашицы должна превосходить массу исходного линта в 2,8—3 раза.

2. Автоклав из кислотоупорной стали, плакированной никелем, имеет якорную мешалку и вертикальные отражательные стержни, улучшающие перемешивание массы; мешалка и стержни также должны быть выполнены из кислотоупорной никелированной стали. Автоклав снабжен термометром (в гильзе, заполненной маслом) и манометром. Аппарат помещают на масляную баню; нагревание производится с помощью газовой горелки. Необходимо следить за тем, чтобы смазка из сальника не попадала в реакционную массу. Автоклав снабжен двумя штуцерами, к одному из которых присоединен холодильник, а также сборник воды и побочных продуктов (спирта и эфира); второй штуцер связан с баллоном.

3. Содержание этоксигрупп определяют по методу Фибека и Шваппаха[2], приведенному в книге Бауэра[1].

Другие методы получения

В основу описанной методики положен промышленный метод[3—6], а также лабораторные разработки[7].

Другие методы отличаются от описанного концентрацией используемой щелочи или способом ее добавления в процессе этерификации. Известно также этилирование целлюлозы диэтилсульфатом. Детальное описание методов получения этилцеллюлозы дается в монографиях[8—11].

Литература

1. Бауэр К., Анализ органических соединений, Издатинлит, 1953.
2. Vieböck F., Schwappach A., Z. Analyt. Chem., 91, 360 (1933)
3. BIOS 185.
4. FIAT 486.
5. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg München—Berlin, 1954, Bd. 5, S. 176.
6. Kirk R. E., Othmer D. F., Encyclopedia of Chemical Technology v. 3, The Interscience Encyclopedia, New York, 1949, p. 380.
7. Brojer Z., Ostaszewska I., Otrzymywanie etylocelulozy—skala laboratoryjna Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa, 1953, неопубликованная работа.
8. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 477—480.
9. Heuser E., The Chemistry of Cellulose, J. Wiley and Sons, Chapman and Hall, New York—London, 1944, p. 391—395.
10. Dorée Ch., The Methods of Cellulose Chemistry, Chapman and Hall, London, 1950, p. 310—322.
11. Ott E., Spurlin H. M., Cellulose and Cellulose Derivatives, v. 2, Interscience Publ., New York—London, 1954, p. 913—930.

82. Карбоксиметилцеллюлоза (натриевая соль)

$$2ClCH_2COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2ClCH_2COONa + H_2O + CO_2$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + NaOH + ClCH_2COONa \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-k}(OCH_2COONa)_k]_n + NaCl + H_2O$$

(k—степень замещения)

Побочная реакция:

$$NaOH + ClCH_2COONa \longrightarrow HOCH_2COONa + NaCl$$

Реактивы

Хлоруксусная кислота	115 *г*
Целлюлоза древесная отбеленная	150 *г*
Едкий натр, 36%-ный раствор	150 *г*
Углекислый натрий	

Аппаратура

Стакан химический	емк. 750 *мл*
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Баня со льдом	
Смеситель Вернера—Пфлейдерера из кислотоупорной стали	
Аппарат Сокслета	

Химический стакан емкостью 750 *мл* помещают на водяную баню со льдом и загружают в него 115 *г* (1,2 *моль*) хлоруксусной кислоты (см. прим. 1) и 170 *мл* воды. Затем при перемешивании порциями по 20—25 *г* добавляют около 90 *г* (0,85 *моль*) углекислого натрия (при этом выделяется CO_2). После введения большей части углекислого натрия проверяют pH. Затем добавляют углекислый натрий порциями по 2—3 *г* до достижения pH около 5.

Навеску 150 *г* распушенной (например, на мельнице Эйриха) или тонко измельченной отбеленной древесной целлюлозы, содержащей 92—95% α-целлюлозы, помещают в смеситель из кислотоупорной стали, охлажденный холодной водой (см. прим. 2). Затем при перемешивании порциями по нескольку миллилитров добавляют 150 *г* 36%-ного раствора едкого натра. После введения щелочи перемешивание продолжают 2 *ч*. В течение первого получаса направление вращения лопастей изменяют через каждые несколько минут, после чего устанавливают встречное направление вращения лопастей (с целью перетирания массы) и лишь каждые 20 *мин* изменяют его на 3 *мин*. Для уменьшения степени полимеризации продукта можно увеличивать продолжительность реакции или повышать температуру.

Этерификация

Щелочную целлюлозу, приготовленную описанным выше способом, загружают в смеситель с раствором хлоруксусной кислоты. Для равномерного распределения раствор хлоруксусной кислоты можно распылять струей воздуха или добавлять по каплям при непрерывном перемешивании содержимого смесителя. После добавления раствора смеситель закрывают и нагревают его содержимое до 40—45 °C при непрерывном перемешивании. Перемешивание продолжают в течение 2 *ч*, меняя направление вращения лопастей так же, как в случае при-

готовления щелочной целлюлозы. В конце процесса проверяют растворимость продукта в воде и при необходимости увеличивают длительность перемешивания на 0,5—1 *ч*. Выход технической натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы составляет 600—620 *г*. Продукт представляет собой порошок сероватого или желтоватого цвета, содержащий около 28% натриевой соли карбоксиметилцелюлозы и примерно 45% воды. В состав технического продукта входят также хлористый и углекислый натрий и натриевая соль гликолевой кислоты. Величина pH составляет 8—10. Продукт может быть использован в ряде случаев без сушки и очистки.

Влажную соль карбоксиметилцеллюлозы сушат на фильтровальной бумаге при 70 °C, время от времени перемешивая во избежание комкования. В случае необходимости продукт растирают в ступке. Выход составляет 330 *г*.

Чистая натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы

Навеску 10 *г* высушенной технической карбоксиметилцеллюлозы экстрагируют в аппарате Сокслета 60%-ным этиловым спиртом до тех пор, пока пробы экстракта не будут испаряться полностью, не образуя сухого остатка (см. прим. 3). В гильзе экстракционного аппарата остается натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (см. прим. 4), которую сушат и в случае необходимости измельчают. Выход составляет около 4,5 *г*.

Полученная чистая соль карбоксиметилцеллюлозы имеет степень замещения *k*, равную 0,60—0,75 (см. прим. 5).

Примечания. 1. Хлоруксусная кислота вызывает сильные ожоги, поэтому при работе с ней следует пользоваться защитными средствами (очки и резиновые перчатки). Кислоту, попавшую на кожу или одежду, смывают раствором углекислого натрия.

2. Вместо отбеленной древесной целлюлозы можно использовать коротко нарезанные отходы вискозного волокна. При этом методика не меняется; продукт отличается меньшей вязкостью и лучшей растворимостью в воде. После тщательного разрыхления может быть использован также отбеленный хлопковый линт, однако в этом случае щелочную целлюлозу приготовляют по методике, описанной в опыте 81. Продукт обладает более высокой вязкостью по сравнению с щелочной целлюлозой, полученной из древесной целлюлозы.

3. При использовании более концентрированных растворов спирта уменьшается растворимость вымываемых солей, вследствие чего увеличивается продолжительность экстракции. Этому способствует уменьшение степени набухания карбоксиметилцеллюлозы в растворе. Более разбавленные растворы спирта вызывают, напротив, слишком сильное набухание и растворение продукта в процессе экстракции.

4. Карбоксиметилцеллюлозу называют иначе целлюлозогликолевой кислотой. Важнейшие промышленные марки: Tylose HBR, KZ, MGC, HB и др. (фирма «Kalle», ФРГ), Courlose («Courtaulds», Англия), Blanose («Novacel», Франция), CMC («Hercules Powder», США), Glikocel (химический комбинат «Pronit», Польша). Отдельные марки различаются степенью замещения, pH, вязкостью водных растворов, содержанием воды и примесей и внешним видом.

5. Степень замещения карбоксиметилцеллюлозы можно определить экстракцией примесей из сырого или очищенного продукта (после предварительного высушивания) 60%-ным этиловым спиртом и последующим определением содержания натрия. Определение основано на сжигании продукта с серной кислотой (образуется сернокислый натрий) либо без нее (карбонат) или на потенциометрическом титровании натрия хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте[1]. Другой метод основан на превращении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в нерастворимую медную соль с последующим определением меди[2] или соль уранила[3]. Различные методы определения степени замещения карбоксиметилцеллюлозы приводятся в ряде работ[4, 5].

Содержание натриевой соли в техническом и очищенном продукте определяют, экстрагируя примеси 60%-ным этиловым спиртом; содержание хлористого натрия—титрованием по методу Фольхарда после предварительной экстракции спиртом. Для определения натриевой соли гликолевой кислоты наиболее пригоден колориметрический метод с использованием хромотроповой кислоты[6].

Содержание влаги определяют высушиванием продукта до постоянной массы при 130 °C.

Другие методы получения

Описанный способ получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы аналогичен промышленному методу[7]. Различные варианты этого метода описаны в патентной литературе. Отдельные методы различаются тем, что иногда вместо раствора используют кристаллический хлорацетат натрия; реакцию проводят в суспензии в среде алифатического спирта[8]; используют различную последовательность введения щелочи, хлоруксусной кислоты и хлорацетата натрия и разную аппаратуру[9].

Другие методы очистки карбоксиметилцеллюлозы основаны на осаждении минеральной кислотой из раствора ее натриевой соли и промывке для устранения примесей, растворимых в разбавленных кислотах[10]. Применение экстракционной очистки с использованием 60%-ного этилового спирта описывается во французском патенте[11].

Данные о свойствах, методах получения и областях применения карбоксиметилцеллюлозы приведены в монографии о целлюлозе и ее производных[10] и в ряде статей[12,13]. Сведения о различных марках карбоксиметилцеллюлозы и их применении содержатся в фирменных проспектах.

Литература

1. Sideri N., Osol A., J. Amer. Pharm. Assoc., Scient. Ed., **44**, 759 (1955).
2. Conner A. Z., Eyler R. W., Anal. Chem., **22**, 1129 (1950).
3. Francis C. V., Analyt. Chem., **25**, 941 (1953).
4. Wilson K., Svensk Papperstidn., **59**, 218 (1956).
5. Wurz E., Oesterr. Chem.-Ztg., **59**, 41 (1958).

6. Easterwood M., Anal. Chem., **29**, 961 (1957).
7. Traill D., Brown S., FIAT, Final Rep., № 486 (1946).
8. Пат. США 2517577.
9. Hader R. N., Waldeck W. F., Smith F. W., Ind. Eng. Chem., **44**, 2803 (1952).
10. Ott E., Spurlin H., Cellulose and Cellulose Derivatives, New York, v. 2, 1954, p. 937.
11. Фр. пат. 1037737.
12. Hollabaugh C. B., Burt L. H., Walsh A. P., Ind. Eng. Chem., **37**, 943 (1945).
13. Brown C. J., Houghton A. A., J. Soc. Chem. Ind. (London), **60**, 245T (1941).

83. Ацетат целлюлозы (ацетилцеллюлоза)

А. Триацетат целлюлозы

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + (CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + CH_3COOH$$

Реактивы		Аппаратура	
Линт, отбеленный	20 *г*	Ацетилятор (см. рис. 48)	
Уксусный ангидрид	182,5 *г*	Колба круглодонная с широким горлом	емк. 500 *мл*
Уксусная кислота, ледяная	323 *г*	Стакан химический толстостенный	емк. 1 *л*
Бензол	422 *г*	Пробирки	
Хлорная кислота, 60%-ный раствор	0,2 *г*	Цилиндр мерный	
Ацетат натрия	0,6 *г*		

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* с широким горлом загружают 20 *г* кондиционированного линта (см. прим. 1) и заливают его активирующей смесью, состоящей из 285 *г* (171 *мл*, 4,75 *моль*) ледяной уксусной кислоты и 48,5 *г* (45 *мл*, 0,475 *моль*) уксусного ангидрида.

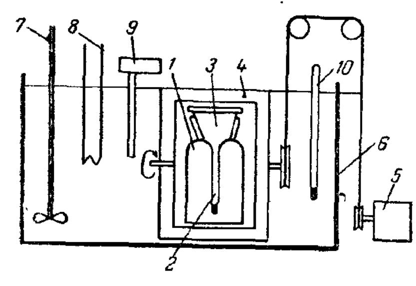


Рис. 48. Ацетилятор:

1—стеклянная банка емкостью 1 *л*; *2*, *3*—пришлифованная пробка; *4*—металлический держатель; *5*—двигатель; *6*—термостат; *7*—мешалка; *8*—погружной нагревательный элемент; *9*—реле терморегулятора; *10*—термометр.

Колбу помещают на 2 *ч* в термостат и выдерживают при 20 °C, затем ее содержимое переносят в толстостенный химический стакан емкостью 1 *л*. В стакане фарфоровым шпателем из массы отжимают 240 *мл* активирующей смеси (объем смеси измеряют мерным цилиндром).

Активированный линт с оставшейся частью активирующей смеси вводят в ацетилятор (рис. 48) и заливают предварительно приготовленной ацетилирующей смесью с температурой 20 °C. Ниже приводится состав смеси:

Уксусный ангидрид	134 *г* (124 *мл*, 1,31 *моль*)
Ледяная уксусная кислота	32,5 *г* (31 *мл*, 0,54 *моль*)
Бензол	25,5 *г* (29 *мл*)
Хлорная кислота, 60%-ный раствор, катализатор	0,2 *г* (0,23 *мл*)

Ацетилятор герметически закрывают пришлифованной пробкой и прикрепляют резиновым пояском к вращающемуся устройству, помещенному в термостат. Ацетилятор должен быть полностью погружен в воду. После закрепления ацетилятор приводят во вращательное движение с помощью электродвигателя. В термостате в течение первого часа от начала процесса поддерживают температуру, равную 20 °C; затем повышают ее до 35 °C.

Ацетилирование продолжают до тех пор, пока проба продукта не растворится в смеси из 90 объемн. % метиленхлорида и 10 объемн. % метилового спирта (см. прим. 2). В зависимости от реакционной способности линта продолжительность ацетилирования составляет 4—8 *ч*.

Продукт ацетилирования представляет собой сильно набухшие волокна, образующие полупрозрачную массу. Эту массу переносят в химический стакан емкостью 1 *л*, заливают 150 *мл* бензола и нейтрализуют катализатор, добавляя 5 *мл* 10%-ного раствора ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. После тщательного перемешивания массы жидкость отжимают фарфоровым шпателем, а продукт промывают еще 2 раза порциями бензола по 150 *мл*. После промывки остатки бензола удаляют кипячением волокон в дистиллированной воде.

Полученный волокнистый триацетат целлюлозы дополнительно промывают большим количеством дистиллированной воды и сушат при 100 °C. Выход продукта составляет 30 *г* (около 92% от теоретического).

Примечания. 1. Линт предварительно выдерживают при 20 °C и 65%-ной относительной влажности воздуха не менее 24 *ч*. Подготовленный таким образом линт содержит около 75% влаги. Увлажнение можно проводить в эксикаторе над насыщенным раствором нитрата аммония.

2. Пробы отбирают фарфоровым шпателем и промывают описанным выше способом, используя уменьшенные в соответствующее число раз количества бензола и воды. При отборе проб нельзя допускать попадания воды в реакционную смесь.

Б. Ацетат целлюлозы, частично гидролизованный

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 0{,}5n\,H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2,5}(OH)_{0,5}]_n + 0{,}5nCH_3COOH$$

Реактивы

Линт, отбеленный	100 *г*
Уксусный ангидрид	300 *г*
Уксусная кислота, ледяная	33,5 *г*
Метиленхлорид	400 *г*
Серная кислота, конц.	7,5 *г*

Аппаратура

Банка стеклянная с пришлифованной пробкой	емк. 5 *л*
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 3 *л*
Холодильник обратный	
Холодильник прямой	
Мешалка с 4 лопастями из кислотоупорной стали	
Термостат водяной	
Вискозиметр	

Навеску 100 *г* распушенного и кондиционированного (см. прим. 1) линта помещают в стеклянную банку емкостью 5 *л* с пришлифованной пробкой и добавляют 33,5 *г* (0,56 *моль*) уксусной кислоты (см. прим. 2), перемешивая целлюлозу для обеспечения равномерности протекания процесса активирования. После этого банку помещают в сушильный шкаф, где при 55 °С в течение 4 *ч* проводят активирование линта.

Активированную целлюлозу охлаждают до комнатной температуры и переносят в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 3 *л* с капельной воронкой, через которую постепенно приливают смесь из 300 *г* (2,94 *моль*) уксусного ангидрида, 400 *г* метиленхлорида и 1 *г* концентрированной серной кислоты. Смесь добавляют по каплям в течение около 30 *мин*, периодически встряхивая колбу. При этом колбу охлаждают холодной водой во избежание чрезмерного повышения температуры на первой стадии реакции. После введения ацетилирующей смеси присоединяют обратный холодильник и помещают колбу на водяную баню, поддерживая температуру 40 °С. Когда целлюлоза частично растворится, колбу снабжают механической мешалкой и начинают перемешивать массу. Ход ацетилирования контролируют, определяя однородность проб и вязкость раствора (см. прим. 3).

По достижении необходимой однородности и вязкости (см. прим. 4) добавляют 100 *г* дистиллированной воды и 6,5 *г* концентрированной серной кислоты. Вместо обратного холодильника присоединяют прямой и нагревают колбу до 60 °С. При этом частично отгоняется содержащийся в массе метиленхлорид. Реакцию гидролиза считают законченной, если проба хорошо растворяется в ацетоне. Продолжительность гидролиза составляет 6—8 *ч*.

По окончании реакции раствор нейтрализуют 40 *мл* насыщенного водного раствора ацетата натрия. После тщательного перемешивания раствор ацетата целлюлозы выливают в сосуд с 4 *л* воды, нагретой до 80 °С. При этом метиленхлорид испаряется, а продукт осаждается.

Сразу же после осаждения продукт переносят в сосуд с горячей водой и нагревают до полного испарения метиленхлорида, после чего промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат при 100 °С.

Выход составляет 27 *г* частично гидролизованного продукта.

Примечания. 1. О кондиционировании линта см. прим. 1 к опыту 83. Линт должен быть особо тщательно распушен.

2. Уксусную кислоту следует тщательно распылить (например, пульверизатором). Эту операцию проводят в вытяжном шкафу в резиновых рукавицах и противогазе.

3. Однородность проб определяется под микроскопом с 36-кратным увеличением; допускается наличие небольшого количества волокон. Вязкость, определяемая временем падения стального шарика диаметром 3,2 *мм* в трубке диаметром около 30 *мм* и высотой 15 *см*, должна быть не меньше 70 *сек*. В случае необходимости вязкость может быть уменьшена за счет увеличения продолжительности ацетилирования.

4. В зависимости от качества исходного линта продолжительность ацетилирования составляет 4—9 *ч*.

Другие методы получения

Описанные методы получения триацетата целлюлозы в гетерогенной среде[1] и частично омыленного триацетата в гомогенной среде[2] основываются на существующих в настоящее время промышленных методах. Вместо летучего метиленхлорида при ацетилировании в лабораторных условиях более целесообразно использовать уксусную кислоту[3]. Методы получения и свойства ацетатов целлюлозы освещены в ряде монографий и справочников[4—11].

Литература

1. FIAT Rept. № 713 «Cellulose Acetate Manufacture at Schering A. G. Berlin».
2. BIOS Final Rep., № 185, «The Cellulose Plastics Industry in Germany».
3. Malm C. J., Tanghe L. J., Laird B. C., Ind. Eng. Chem., 38, 77 (1946).
4. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban Schwarzenberg B. 5, München—Berlin, 1954, стр. 182—198.
5. Champetier S., Derivées cellulosiques, Dunod Paris, 1947, p. 174.
6. Kausch O., Handbuch der Azetylcellulosen, Lehmanns Verlag, München, 1933.
7. Dorée Ch., The Methods of Cellulose Chemistry, Chapman and Hall, London, 1950, p. 272.
8. Pummerer R., Chemische Textilfasern, Filme und Folien, Enke Verlag, Stuttgart, 1953, S. 483.
9. Borуniec A., Technologia włókien sztucznych, PWT, Warszawa, 1956, str. 248.
10. Ott E., Spurlin H., Cellulose and Cellulose Derivatives v. 2, Interscience Publ., New York—London, 1954, p. 763.
11. Treiber E., Die Chemie der Pflanzenzellwand, Springer Verlag, Berlin, 1957.

84. Материал на основе ацетата целлюлозы для переработки литьем под давлением и экструзией

Реактивы

Ацетат целлюлозы (см. прим. 1)	400 г
Диметилфталат	160 г
Трикрезилфосфат	10 г
Касторовое масло	10 г
Пигмент или краситель (см. прим. 2)	1—5 г

Аппаратура

Вальцы лабораторные фрикционные с паровым обогревом	
Мельница ударная	
Стаканы химические, 2 шт.	емк. 250 мл и 2,5 л
Часовое стекло	диам. 13 см
Фарфоровый шпатель	

К навеске 400 г ацетата целлюлозы, помещенного в химический стакан емкостью 2,5 л, постепенно при интенсивном перемешивании шпателем добавляют смесь пластификаторов. Эту смесь предварительно готовят из 160 г диметилфталата, 10 г трикрезилфосфата и 10 г касторового масла в химическом стакане емкостью 250 мл. Пигмент (см. прим. 2) смешивают с сухим ацетатом целлюлозы перед добавлением к нему смеси пластификаторов, а красители, наоборот, смешивают с пластификаторами.

Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют массу на 24—48 ч. После этого содержимое стакана переносят на лабораторные вальцы, нагретые до 125—140 °С. Первоначально зазор между вальцами должен составлять около 2 мм; после того как размягченная масса прилипнет к вальцам, зазор уменьшают примерно до 0,5 мм. Когда масса становится достаточно однородной, ее снимают с вальцов ножом из латуни и охлаждают на воздухе. Полученные листы измельчают на ударной мельнице (см. прим. 3) в порошок, проходящий через сито с отверстиями размером 0,1 мм (см. прим. 4).

Выход продукта около 540 г.

Примечания. 1. Следует использовать частично омыленный триацетат целлюлозы (опыт 83), содержащий около 40,3% ацетильных групп (степень замещения 2,5).

2. Приведены приблизительные количества пигмента или красителя. Соответствующим подбором количеств окрашивающих добавок могут быть получены непрозрачные или полупрозрачные материалы с различной интенсивностью окраски.

Наиболее часто используемым пигментом являются титановые белила, обладающие сильной кроющей способностью; кроме того, можно использовать литопон и другие неорганические пигменты (например, ультрамарин, окислы железа и т. д.) или органические пигменты, стойкие к действию повышенных температур. При изготовлении полупрозрачных и прозрачных материалов применяют органические красители, растворимые в спирте (родамин С, метиловый фиолетовый, оранжевый краситель и др.)[3].

3. Другие типы мельниц (например, дисковые) непригодны для измельчения термопластов; в результате трения материал нагревается, размягчается и прилипает к дискам[4].

4. Материал пригоден для формования изделий литьем под давлением и экструзией.

Другие методы получения

Материал может быть также получен следующим образом. Ацетат целлюлозы, набухший в ацетоне[1,2], смешивают при 30—40 °С с пластификаторами в смесителе Вернера — Пфлейдерера. Гомогенизацию массы проводят с помощью вальцов вначале при 60—70 °С, а затем (после удаления большей части ацетона) при 140 °С.

Литература

1. Redfarn C. A., Allcott A., Experimental Plastics for Student Iliffe, London, 1949, p. 54—58.
2. D'Alelio G. F., A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley, New York, 1943, p. 80.
3. Garda Cz., Kacprzak Fr., Barwienie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, p. 85.
4. Rumpf H., Chemie Ing. Technik, 26, 46 (1954).

85. Лакокрасочные материалы на основе нитрата целлюлозы

Реактивы

Нитрат целлюлозы	85 г
Глифталевый пластификатор (см. опыт 98)	12 г
Дибутилфталат	22 г
Трикрезилфосфат	2 г
Этилацетат	35 г
Бутилацетат	46 г
Бутанол	10 г
Ксилол, техн.	80 г
Толуол, техн.	10 г
Касторовое масло, техн.	5 г
Феноло-формальдегидная смола, модифицированная канифолью	12 г
Цинковые белила	18 г
Мумия, техн.	5 г
Литопон, ч.	30 г
Тальк, техн.	1 г
Мел, отмученный	10 г

Аппаратура

Химические стаканы, 3 шт.	по 300 мл
Химические стаканы, 3 шт.	по 100 мл
Химические стаканы, 3 шт.	по 50 мл
Палочка стеклянная	диам. 3 мм
Ступка фарфоровая	диам 25 см
Баня водяная	
Центрифуга лабораторная	
Краскотерка	

А. Лак на основе нитрата целлюлозы

Навеску 30 *г* нитрата целлюлозы загружают в химический стакан емкостью 300 *мл*, затем последовательно добавляют 10 *г* этилацетата и 18 *г* бутилацетата. Содержимое стакана тщательно перемешивают и после растворения нитрата целлюлозы добавляют 8 *г* дибутилфталата. Массу перемешивают около 10 *мин*, после чего к приготовленному раствору при непрерывном перемешивании добавляют 4 *г* бутанола и 30 *г* ксилола. Лак оставляют на несколько часов и затем отделяют от небольшого осадка декантацией (см. прим. 1).

Получают около 96 *г* бесцветного лака (см. прим. 2). Содержание сухого вещества в растворе составляет около 20%.

Лак высыхает за счет испарения растворителей при комнатной температуре в течение примерно 10 *мин* «от пыли» и в течение 20 *мин* полностью. Лаковые покрытия стойки к действию атмосферных факторов и воды (см. прим. 3). Лак широко используется для декоративных и защитных покрытий по дереву и металлу.

Б. Грунтовочная эмаль на основе нитрата целлюлозы (см. прим. 4)

Навеску 18 *г* нитрата целлюлозы помещают в химический стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в смеси из 12 *г* этилацетата и 20 *г* бутилацетата (см. пункт А). К приготовленному раствору добавляют 3 *г* бутанола и 27 *г* толуола. Отдельно в химическом стакане емкостью 50 *мл* готовят раствор пластификатора: 8 *г* глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом, растворяют при 70 °С (на водяной бане) в 10 *г* толуола. Затем в фарфоровой ступке диаметром около 25 *см* тщательно перетирают в течение примерно 15 *мин* смесь из 8 *г* цинковых белил и 1 *г* талька. К однородной смеси пигмента с тальком добавляют около половины заранее приготовленного раствора глифталевого пластификатора, охлажденного до комнатной температуры, и 6 *г* дибутилфталата. После затирания (см. прим. 4) густой пасты (продолжительность этого процесса не менее 2 *ч*) в ступку выливают оставшееся количество (около 8 *г*) глифталевого пластификатора и затем, не прерывая перетирания, четырьмя порциями вводят связующее. Тщательно перемешанную эмаль переливают в банку и используют для грунтовки поверхности изделий из дерева и металлов (см. прим. 5).

Получают около 100 *г* грунтовочной эмали белого цвета (см. прим. 6, 7).

Эмаль высыхает на воздухе за счет испарения растворителей в течение 10 *мин* «от пыли» и в течение 25 *мин* полностью. Эмаль используют в качестве грунтовки (см. прим. 8).

Примечания. 1. Осадок состоит из нерастворимых волокон целлюлозы. Раствор можно отделить от осадка фильтрованием через плотную батистовую ткань или центрифугированием на лабораторной центрифуге.

2. Можно получить цветной лак введением раствора соответствующего красителя в ацетоне.

3. Для повышения твердости покрытия к лаку добавляют раствор смолы, например копала или феноло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью и глицерином. Смолу добавляют в количестве около 20 вес. % от нитрата целлюлозы.

4. Затиранием в ступке хорошее диспергирование пигмента в эмали не достигается.

5. В производстве эмалей из нитрата целлюлозы пигменты не растирают непосредственно в связующем, так как коллоидный раствор нитрата целлюлозы плохо смачивает пигменты, а растворители улетучиваются в процессе растирания. Приготовление эмали состоит из следующих операций:

1) приготовление связующего из нитрата целлюлозы;
2) приготовление пасты пигмента;
3) смешение пасты пигмента со связующим;
4) придание эмали необходимой консистенции.

Приготовление связующего описано в пункте А. Алкидный пластификатор растворяют в ксилоле при 80 °С. Пасту пигмента готовят тщательным растиранием пигмента в дибутилфталате в ступке или на вальцовой краскотерке. Затем добавляют предварительно приготовленный алкидный плстификатор и вновь перетирают смесь. Пасту смешивают со связующим в химическом стакане.

6. Грунтовочная эмаль применяется для изготовления первого слоя покрытия.

7. Для получения эмалей других цветов используются соответствующие пигменты. Красную пасту, например, приготовляют растиранием 7 *г* красного железоокисного пигмента, 2 *г* талька, 6 *г* дибутилфталата и 5 *г* раствора глифталевого пластификатора в ксилоле.

8. Эмаль из нитрата целлюлозы для поверхностных покрытий получают аналогичным образом, используя следующие материалы:

а) связующее из нитрата целлюлозы: 25 *г* нитрата целлюлозы, растворенного в 14 *г* этилацетата; 14 *г* бутилацетата; 2 *г* бутилового спирта и 9 *г* ксилола;

б) раствор глифталевого пластификатора: 8 *г* глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом, в 12 *г* ксилола;

в) раствор феноло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью; 4 *г* смолы в 8 *г* ксилола.

г) паста пигмента: 10 *г* цинковых белил, затертых с 7 *г* дибутилфталата и 16 *г* глифталевого пластификатора.

Навеску 33 *г* пасты растирают в 10 *г* раствора феноло-формальдегидной смолы и 55 *г* связующего. Получают белую эмаль для поверхностных покрытий. Эмаль высыхает на воздухе в течение 15 *мин* «от пыли» и около 30 *мин* полностью. Блестящее эластичное покрытие имеет хорошую адгезию, особенно к дереву, коже и стали.

86. Эбонит

Реактивы

См. табл. 3

Аппаратура

Вальцы лабораторные
Пресс вулканизационный
Формы стальные

Из компонентов, приведенных в табл. 3 (см. прим. 1 и 4), приготавливают на лабораторных вальцах (см. прим. 2) две резиновые смеси. Режим приготовления этих смесей приведен в табл. 4. Полученные смеси оставляют на 24 *ч* и затем вальцуют

ТАБЛИЦА 3

Состав резиновых смесей

№	Компоненты	Смесь, вес. ч.	
		№ 1	№ 2
1	Натуральный каучук (смокед-шитс, 1-й сорт)	100	90
2	Неопрен	—	10
3	Цинковые белила	10	10
4	Тяжелый шпат	40	40
5	Эбонитовый порошок	40	40
6	Окись железа, техн.	3	3
7	Сера, техн.	50	50
8	Дифенилгуанидин, ч.	4	4
9	Дибензтиазолилдисульфид, ч.	0,8	0,8

ТАБЛИЦА 4

Приготовление резиновых смесей*

Операция	Смеси					
	№ 1			№ 2		
	А	Б	В	А	Б	В
Пластикация натурального каучука	1	3	1	1	3	1
Пластикация неопрена	—	—	—	2	3	1
Совмещение каучуков	—	—	—	1,2	2	3
Добавление наполнителей	3 и 4 5 и 6	12	4	3,4 5,6	12	4
Добавление серы	7	8	4	7	8	4
Добавление ускорителей	8 и 9	3	4	8,9	3	4
Гомогенизация смеси	—	2	4	—	2	4
Вальцевание листа	—	3	4	—	3	4

* А — порядковый номер компонента в табл. 3;
Б — продолжительность вальцевания, *мин*;
В — зазор между вальцами, *мм*.

из них листы, толщина которых должна соответствовать высоте формы (см. прим. 3). Из листов вырезают куски соответствующего размера, которые укладывают в формы (см. прим. 3, 5), предварительно нагретые до температуры вулканизации (142 °C).

Формы помещают в вулканизационный пресс, где выдерживают в течение 95 *мин* при 142 °C под давлением 50 *кгс/см²*. Затем их вынимают из пресса и извлекают из них вулканизат.

Вулканизованный продукт испытывают на разрывную прочность и ударную вязкость.

Примечания. 1. Сыпучие компоненты высушивают и просеивают.
2. Можно использовать лабораторные вальцы размером 150×300 *мм*.
3. Целесообразно применять плоские стальные формы.
4. В табл. 3 приведена лабораторная рецептура. Загрузку рассчитывают, исходя из плотности смеси и объема формы. Плотность смеси можно вычислить делением суммы весов компонентов на сумму их объемов.
5. Перед заполнением формы ее поверхность покрывают водным раствором мыла.

87. Ячеистая резина

Реактивы

См. табл. 5

Аппаратура

Вальцы лабораторные
Пресс вулканизационный
Формы стальные

Из компонентов, приведенных в табл. 5 (см. прим. 1 и 4), на лабораторных вальцах (см. прим. 2) приготавливают две

ТАБЛИЦА 5

Состав резиновых смесей

№	Компоненты	Смесь, вес. ч.	
		№ 1	№ 2
1	Натуральный каучук (смокед-шитс), 1-й сорт	100	100
2	Регенерированный каучук	10	10
3	Окись цинка	5	5
4	Стеариновая кислота, техн.	2	2
5	Нафтолен	5	5
6	Канифоль	2,5	2,5
7	Мел	40	40
8	Сажа Р-1250	2	2
9	N-Фенил-β-нафтиламин, ч.	2	2
10	Меркаптобензтиазол, ч	1	1
11	Диметилтиурамдисульфид, ч.	0,1	0,1
12	Сера, техн.	2,5	2,5
13	Диазоаминобензол, ч.	1	0,5
14	Бикарбонат натрия, ч.	—	2
	Всего	173,1	174,6

резиновые смеси. Режим приготовления этих смесей приведен в табл. 6 (см. прим. 5, 6). Полученные смеси оставляют на 24 *ч* и

ТАБЛИЦА 6

Приготовление резиновых смесей*

Операция	А	Б	В
Пластикация натурального каучука	1	20	1
Добавление регенерированного каучука и окиси цинка	2,3	5	1,2
Добавление стеариновой кислоты и нафтолена	4,5	5	2
Добавление мела, канифоли и сажи	6,7,8	10	2
Добавление антиоксиданта и ускорителя	9,10,11	5	2
Добавление серы и пенообразователей	12,13,14	10	2
Гомогенизация смеси и вальцевание листа	—	5	4

* А — порядковый номер компонента в табл. 5;
Б — продолжительность вальцевания, *мин*;
В — зазор между вальцами, *мм*.

затем вальцуют из них листы толщиной около 4 *мм* (см. прим. 7). Из листов вырезают куски соответствующего размера, которые укладывают в форму (см. прим. 3, 7, 8), предварительно нагретую до температуры вулканизации (140 °С). Форму нагревают в вулканизационном прессе в течение 12 *мин* при 140 °С под давлением 40 *кгс/см*². Затем ее вынимают из пресса и извлекают из нее вулканизат.

Для оценки вулканизованного продукта определяют следующие показатели:

1) объемную массу — взвешиванием образцов известного объема, рассчитанного из линейных размеров;

2) относительную деформацию под нагрузкой 4 *кгс/см*² (см. прим. 9).

Примечания. 1. Сыпучие компоненты высушивают и просеивают.

2. Можно использовать лабораторные вальцы размером 150×300 *мм*.

3. Целесообразно применять плоские стальные формы.

4. В табл. 5 приведена лабораторная рецептура. Загрузку рассчитывают, исходя из плотности смеси и объема формы. Плотность смеси может быть найдена делением суммы весов компонентов на сумму их объемов.

5. Каучук пластицируют, интенсивно охлаждая вальцы. Мягчители и наполнители вводят при температуре, не превышающей 75 °С. Мел предварительно растирают с канифолью.

6. Серу и пенообразователи вводят после охлаждения вальцов и смеси до температуры, не превышающей 45 °С.

7. Формы заполняют лишь до высоты 4 *мм*. При этом вулканизат должен иметь объемную массу около 0,5 *г/см*³.

8. Перед заполнением формы ее поверхность покрывают водным раствором мыла.

9. Для испытаний используют образцы размером 50×50 *мм* и толщиной не менее 6 *мм*.

Литература

1. Ruciński J., Krzywicki J., Przegląd Skórzany, 8, 173; 9, 210; 10, 238; 11, 260; 12, 287 (1955).

88. Губчатая резина из натурального латекса

Реактивы

Латекс натурального каучука 60%-ный	
Касторовое масло (аптечное)	
Парафиновое масло, техн., белое	
Парафин, техн.	
Олеат калия, ч.	
Стеариновая кислота, техн.	
Казеин техн.	
Желатин. ч.	
Клей	
Гуммиарабик	
N-Фенил-β-нафтиламин, ч.	1,25 *г*
Сера, ч.	14,0 *г*
Окись цинка	100,0 *г*
Фторосиликат натрия, ч.	100,0 *г*
Едкое кали, ч.	25 *г*
Формалин, 40%-ный	10 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	35 *г*

Аппаратура

Приспособление для взбивания пены	емк. 1,5—2 *л*
Котел для вулканизации с паровым обогревом	
Мельница шаровая	1,1—5 *л*
Колбы круглодонные, трехгорлые, 2 шт.	емк. 250 и 750 *мл*
Ступка	емк. 100 *мл*
Мешалки механические, 2 шт.	
Холодильники обратные, 2 шт.	
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Стаканы химические, 2 шт.	емк. 500 и 200 *мл*
Чашки, 3 шт.	
Термометры 100—150 °С, 3 шт.	
Кристаллизаторы, 6 шт.	по 200 *мл*
Формы стальные	

Губчатую резину (см. прим. 1) на основе латекса натурального каучука приготовляют из компонентов, приведенных в табл. 7. В химический стакан емкостью 500 *мл* помещают 150 *г* латекса, к которому при перемешивании приливают 0,4 *г* 25%-ного водного раствора едкого кали и затем, не прекращая перемешивания, добавляют по каплям 40%-ный формалин (см. прим. 3). После этого последовательно вводят компоненты, приведенные в табл. 7 под номерами 4, 5, 6, 7. Тщательно перемешанную массу переливают в приспособление для взбивания пены и вспенивают (см. прим. 4) до пятикратного увеличения объема. Непосредственно перед окончанием взбивания пены вводят дисперсию окиси цинка. Через 1 *мин* быстро (в те-

ТАБЛИЦА 7

Компоненты губчатой резины

№	Компоненты	Количество г	Примечания
1	Латекс натурального каучука 60%-ный	167,0	(2)
2	Едкое кали, 25%-ный раствор	0,4	
3	Формалин, 40%-ный	7,5—8,0	(3)
4	Водная дисперсия вулканизующих агентов	7,5	
5	Водная эмульсия парафина	5,0	
6	Водная эмульсия парафинового масла	7,5	
7	Рицинолеат калия, 25%-ный раствор	2,0	
8	Водная дисперсия окиси цинка	1,5	
9	Водная дисперсия фторосиликата натрия	3,0	
	Всего	193,9	

чение 1 *мин)* приливают дисперсию фторосиликата натрия, перемешивают дисперсию 1,5 *мин* и осторожно по стенке сосуда переливают полученную пену в форму (см. прим. 5, 6). Коагулированную пену оставляют в стакане на 6 *ч*, а затем вулканизуют в котле с паровым обогревом.

Вулканизацию проводят по следующему режиму: давление пара в рубашке 1,8 *ат*, внутри котла 0,5 *ат*, температура 115—117 °С, оптимальная продолжительность вулканизации 55 *мин*. Вулканизат извлекают из формы, охлаждают до комнатной температуры, промывают несколько раз водой с температурой около 30 °С, тщательно отжимают и затем сушат 6—7 *ч* при 60 °С.

Указанные в табл. 7 эмульсии и дисперсии вспомогательных веществ (см. прим. 7) приготавливают следующим образом.

Дисперсия вулканизующих агентов

Состав (в г):

Меркаптобензтиазол, ч.	2,00
N,N-Фенилэтилдитиокарбамат цинка, ч.	4,00
N-Фенил-β-нафтиламин, ч.	1,25
Сера, ч.	13,75
Едкое кали, 25%-ный раствор	0,24
Олеат калия	0,22
Клей, 40%-ный раствор	0,50
Казеин, 10%-ный раствор в 0,3%-ной аммиачной воде	0,24
Аммиачная вода, конц.	1,26
Вода дистиллированная	14,2
Всего	37,5

Приготовление. Жидкости смешивают в ступке емкостью 100 *мл*, затем порциями в приведенной последовательности добавляют и тщательно растирают твердые компоненты.

Эмульсия парафина (см. прим. 8)

Состав (в г):

Парафин	100,0
Стеариновая кислота	2,0
Гуммиарабик	1,0
Аммиачная вода, конц.	14,0
Вода дистиллированная	135,0
Всего	252,0

Приготовление. К расплавленному в чашке стеарину порциями при постоянном перемешивании добавляют раствор гуммиарабика в 15 *мл* дистиллированной воды, аммиачную воду и оставшееся количество дистиллированной воды (120 *г*). Полученный эмульгатор нагревают до 90 °С и при интенсивном перемешивании медленно вливают в расплавленный парафин (90 °С). Полученную эмульсию быстро охлаждают до комнатной температуры.

Эмульсия парафинового масла (см. прим. 8)

Состав (в г):

Парафиновое масло, белое	100,0
Олеат калия, 20%-ный раствор	10,0
Вода дистиллированная	40,0
Всего	150,0

Приготовление. Раствор мыла загружают в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, разбавляют водой и нагревают до 90 °С. При интенсивном перемешивании в колбу вливают парафиновое масло, нагретое до 90 °С. Полученную эмульсию быстро охлаждают до комнатной температуры.

Раствор рицинолеата калия

Состав (в г):

Касторовое масло	100,0
Едкое кали, 25%-ный раствор	80,0
Вода дистиллированная	220
Всего	400,0

Приготовление. Раствор едкого кали разбавляют водой и помещают в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. Колбу нагревают на водяной бане и при постоянном перемешивании медленно приливают касторовое масло. Смесь выдерживают в течение 3 *ч* при 100 °С до полного омыления масла.

Дисперсия окиси цинка

Состав (в г):

Окись цинка	100,00
Гуммиарабик	0,63
Клей, 40%-ный раствор	1,58
Аммиачная вода, конц.	9,60
Вода дистиллированная	188,19
Всего	300,00

Приготовление. Растворяют гуммиарабик и к раствору при перемешивании добавляют раствор клея и аммиачную воду. Жидкость помещают в шаровую мельницу и диспергируют в ней в течение 1 *ч* просеянную окись цинка.

Дисперсия фторосиликата натрия

Состав (в г):

Фторосиликат натрия	100,0
Желатин	2,0
Вода дистиллированная	198,0
Всего	300,0

Приготовление. Желатин растворяют в воде при комнатной температуре, раствор помещают в шаровую мельницу и диспергируют в нем в течение 1 *ч* фторосиликат натрия.

Примечания. 1. Описано получение ненаполненного материала. Из приведенного количества исходных компонентов получают около 1 *л* губчатой резины.

2. При использовании латекса другой концентрации его загрузку корректируют.

3. Формальдегид связывает аммиак, содержание которого в латексе определяют аналитическими методами. Необходимое количество формальдегида рассчитывают по формуле

$$x = \frac{6,6A(B-0,05)}{100}$$

где x—количество 40%-ного формалина, которое необходимо добавить к 167 *г* латекса, *г*;

A—количество латекса, *мл*;

B—количество аммиака в 100 *мл* латекса, *г*.

Обычно x колеблется в пределах 7,4—8,1 *г* (на 167 *г* 60%-ного латекса).

4. При отсутствии специального приспособления можно применить ручной способ взбивания пены, однако при этом получают менее удовлетворительные результаты.

5. При увеличении продолжительности упомянутых операций может произойти преждевременная коагуляция массы вне формы.

6. Осторожное заполнение формы предотвращает образование больших воздушных включений, которые могут нарушить процесс коагуляции и вулканизации пены. В качестве форм можно использовать стеклянные кристаллизаторы.

7. Вспомогательные вещества приготавливают в избыточном количестве, так как практически получение очень малых количеств эмульсий и дисперсий затруднительно.

8. Эмульсия расслаивается через несколько суток, но поддается повторной гомогенизации.

Литература

1. Англ. пат. 551467.
2. Проспект фирмы «Дюпон», Latex Foam Sponge, 1949.

89. Резина, стойкая к действию минеральных масел

Реактивы	Аппаратура
См. табл. 8	Вальцы лабораторные Пресс вулканизационный Формы стальные

Из компонентов, приведенных в табл. 8, на лабораторных вальцах (см. прим. 2) приготовляют три резиновые смеси.

Режим приготовления смесей приведен в табл. 9. Полученные смеси оставляют на 24 *ч*, затем вторично пластицируют и вальцуют листы, толщина которых соответствует высоте формы (см. прим. 6). Из листов вырезают куски соответствующего размера, которые укладывают в форму (см. прим. 6), предварительно нагретую до температуры вулканизации (см. прим. 7, 9). Форму помещают в вулканизационный пресс и выдерживают в течение 20 *мин* при 150 °С под давлением около 50 *кгс/см*^{2}. После этого форму вынимают из пресса и извлекают из нее вулканизат (см. прим. 9).

Вулканизованный продукт подвергают испытаниям на разрывную прочность, относительное удлинение, бензо- и маслостойкость.

ТАБЛИЦА 8

Состав резиновых смесей (см. прим. 1, 3)

№	Компоненты	Смесь, вес. ч.		
		№ 1	№ 2	№ 3
1	Пербунан (см. прим. 4)	90	90	90
2	Тиокол А	—	—	90
3	Натуральный каучук (смокед-шитс, 1-й сорт)	10	10	10
4	Стеариновая кислота, техн.	2	1	1
5	Парафин, техн.	1	—	—
6	Стеарат кальция, техн.	1	—	—
7	Нафтолен	8	—	—
8	Канифоль	—	1	—
9	Кумароновая смола, темная	—	1	—
10	Поливинилхлорид (см. прим. 8)	—	28	—
11	Дибутилфталат (см. прим. 8)	—	12	—
12	Окись цинка, красная печать	5	—	—
13	Окись цинка, зеленая печать	—	5	10
14	Сажа Р-1250	50	50	20
15	Сажа СК-IV	—	40	—
16	N-Фенил-β-нафтиламин, ч.	1,2	1	—
17	Меркаптобензтиазол, ч	1,2	—	—
18	Дибензтиазолилдисульфид, ч.	—	—	0,3
19	Диметилтиурамдисульфид, ч.	—	2,5	0,15
20	Дифенилгуанидин, ч.	0,2	—	—
21	Сера, ч.	3,6	0,5	2,0
	Всего	174,2	242,0	133,45

П р и м е ч а н и я. 1. Сыпучие компоненты высушивают и просеивают.

2. Можно использовать лабораторные вальцы размером 150×300 *мм*.

3. В табл. 8 приведена лабораторная рецептура. Загрузку рассчитывают, исходя из плотности смеси и объема формы. Плотность смеси может быть найдена делением суммы масс компонентов на сумму объемов.

4. Пербунан можно заменить другим бутадиен-нитрильным каучуком, содержащим 26—30% акрилонитрила.

5. При использовании смеси, содержащей тиокол, сначала пластифицируют натуральный каучук, затем постепенно добавляют тиокол А и после этого малыми порциями вводят ускорители, стеариновую кислоту и наполнители. В процессе приготовления смеси температура массы не должна превышать 60 °С. Полученную смесь несколько раз пропускают через охлаждаемые вальцы с небольшим зазором и малой фрикцией.

6. Целесообразно использовать стальные формы с размерами, обеспечивающими возможность получения заготовок, пригодных для изготовления стандартных образцов.

7. Перед заполнением формы ее поверхность покрывают водным раствором мыла.

8. Из поливинилхлорида и дибутилфталата приготовляют пасту, которую вводят в резиновую смесь после выдержки в течение 24 *ч*.

9. Смесь, содержащую тиокол, вулканизуют в течение 40 *мин* при 140 °С. Затем пресс охлаждают до 80 °С и только после этого извлекают формы.

ТАБЛИЦА 9

Приготовление резиновых смесей*

№	Операция и компоненты	Резиновая смесь								
		№ 1			№ 2			№ 3		
		А	Б	Б	А	Б	В	А	Б	В
	Пластикация									
1	пербунана	1	3	1	1	3	1	—	—	—
2	натурального каучука	3	3	1	3	3	1	3	3	1
3	Смешение двух каучуков (см. прим. 5)	1,3	2	3	1,3	2	3	3,2	10	2
	Добавление									
4	пластификаторов (см. прим. 5)	3,4,8	4	3	3,5,7	4	3	18,19	4	2
5	пасты поливинилхлорида (см. прим. 8)	—	—	—	10,11	6	3	—	—	—
6	окиси цинка (см. прим. 5)	12	4	3	13	4	3	13	4	4
7	сажи или сажи и нафтолена (см. прим. 5)	7,14	30	4	15,15	50	5	14	15	4
8	антиоксиданта и ускорителя	16,17 20	5	4	16,19	—	4	4	8	2
9	Охлаждение вальцов и гомогенизация смеси	—	4	4	—	4	4	—	—	—
10	Добавление серы (см. прим. 5)	21	3	4	21	3	4	21	4	2
11	Вальцевание листа	—	3	4	—	3	4	—	4	4

* А — порядковый номер компонента в табл. 8;
Б — продолжительность вальцевания, *мин*;
В — зазор между вальцами, *мм*.

10. Масло- и бензостойкость определяют, выдерживая материал в течение 72 *ч* в трансформаторном масле, бензине и бензоле при комнатной температуре (в масле также при 100 °С).

90. Лаки на основе хлоркаучука

Реактивы

Натуральный каучук (светлый креп)	6,8 *г*
Глифталевая смола, модифицированная касторовым маслом (см. опыт 98)	10 *г*
Бензол	140 *г*
Хлористый сульфурил	110 *г*
Перекись бензоила	0,1 *г*
Этиловый спирт	600 *мл*
Ацетон	5 *г*
Бутилацетат, техн.	20 *г*
Амилацетат, техн.	5 *г*
Бензин, лаковый (темп. кип. 160 °С)	30 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Пропеллерная мешалка с ртутным затвором (см. прим. 1)	
Промывалки с 10%-ным раствором едкого натра 2 шт.	
Чашка	диам. 30 *см*
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Палочка стеклянная	диам. 3 *мм*
Колба коническая	емк. 350 *мл*

А. Хлоркаучук

Навеску 6,8 *г* каучука разрезают на полоски размером 1×5×20 *мм*, помещают в коническую колбу емкостью 350 *мл*, заливают 140 *г* бензола, после чего колбу закрывают пробкой и оставляют на 24 *ч* при комнатной температуре. Полученный 5%-ный раствор каучука переносят в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную пропеллерной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром (до 120 °C); добавляют около 0,05 *г* перекиси бензоила и нагревают колбу на водяной бане до кипения раствора (около 85 °C).

Затем к раствору по каплям добавляют 110 *г* хлористого сульфурила, в котором предварительно растворяют 0,05 *г* инициатора (см. прим. 2). На первой стадии реакции скорость добавления хлористого сульфурила должна составлять около 1 *мл/мин*. Выделяющиеся газообразные продукты реакции отводятся через обратный холодильник в промывалку (см. прим. 3). По окончании периода реакции, характеризующегося сильной экзотермичностью (по прекращении бурного вспенивания реакционной массы), скорость добавления хлористого сульфурила увеличивают до 10 *мл/мин*. После введения этого компонента смесь выдерживают в течение 2 *ч* при температуре кипения, затем к колбе присоединяют прямой холодильник и отгоняют избыток хлористого сульфурила (см. прим. 4). Полученный раствор хлорированного каучука, который в случае необходимости может быть разбавлен техническим бензолом, выливают малыми порциями в кипящий этиловый спирт (см. прим. 5). Осажденный полимер промывают дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции промывных вод и затем сушат в течение 24 *ч* на воздухе или 5 *ч* в вакуумной сушилке при 50 °C.

Выход продукта составляет 17,8 *г* (93% от теоретического). Продукт белого цвета (см. прим. 6), содержит около 65% хлора. Применяется главным образом при изготовлении композиций для водостойких и химически стойких покрытий (см. прим. 7).

Б. Лак

Навеску 17,8 *г* хлоркаучука помещают в круглодонную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную обратным холодильником заливают смесью из 5 *г* ацетона, 20 *г* бутилацетата и 5 *г* амилацетата и выдерживают на водяной бане при 70 °C в течение 3 *ч* до растворения.

В химический стакан емкостью 100 *мл* загружают 10 *г* глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом; стакан нагревают на водяной бане до 60 °C и при перемешивании стеклянной палочкой постепенно добавляют 30 *г* лакового бензина. Полученный раствор пластификатора выливают в колбу, содержащую раствор хлоркаучука, температура которого составляет около 60 °C. Содержимое колбы тщательно перемешивают стеклянной палочкой для получения однородного раствора; затем лак охлаждают, отстаивают в течение 1 *ч* и отделяют от примесей декантацией.

Выход лака на основе хлоркаучука, содержащего 30% сухого вещества, составляет около 85 *г*.

Лак высыхает за счет испарения растворителей при комнатной температуре в течение 30 *мин* «от пыли» и 45 *мин* — полностью. Покрытие отличается хорошим блеском, негорючестью, водостойкостью и химической стойкостью. Лак применяют для покрытия дерева, бумаги и металлов.

Примечания. 1. Учитывая летучесть хлористого сульфурила, необходимо пользоваться колбами на шлифах; для уплотнения мешалки и отвода газов применяют шланги из поливинилхлорида. Если пользуются аппаратурой без шлифов, то пробки изготовляют из дерева или поливинилхлорида.

2. Часть перекиси бензоила вводят вместе с хлористым сульфурилом для того, чтобы в системе постоянно находился инициатор.

3. Отходящие газы наряду с двуокисью серы и хлористым водородом содержат хлористый сульфурил.

4. При этих условиях невозможно полностью отогнать хлористый сульфурил. Однако наличие значительного остатка хлористого сульфурила затрудняет осаждение хлоркаучука в воде или этиловом спирте.

5. Осаждение хлоркаучука из раствора проводят в обогреваемой чашке При выливании раствора в осадитель большими порциями происходит чрезмерный разогрев смеси в результате реакции остатков хлористого сульфурила со спиртом; кроме того, получается нерастворимый продукт.

6. Хлоркаучук, в зависимости от чистоты сырья и особенностей процесса, может быть окрашен в белый, кремовой, а иногда светло-коричневый цвет.

7. При нарушении режима хлорирования может получиться материал, непригодный для изготовления защитных покрытий вследствие недостаточной химической стойкости. Стабильность хлоркаучука определяют нагреванием 10 *г* продукта в пробирке, у открытого конца которой помещают синюю лакмусовую бумажку. Если после выдержки материала при 100 °C в течение 10 *мин* бумажка не краснеет, хлоркаучук считают стабильным и пригодным для изготовления лаков. Вязкость растворов хлоркаучука регулируется путем соответствующей подготовки исходных растворов. Например, деполимеризация каучука пропусканием воздуха через нагретый бензольный раствор обеспечивает получение продуктов хлорирования с малой вязкостью. Содержание хлора определяют методом Сухарди—Бобраньского[1].

Литература

1. Bobrański B., Analiza ilościowa związków organicznych, PWT, Warszawa, 1956, str. 107.
2. Rabek T. I., польск. пат. 33887.

91. Полиэтилентетрасульфид (тиокол)

$$ClCH_2—CH_2Cl + Na_2S_4 \longrightarrow —CH_2—CH_2—\overset{\overset{S}{\|}}{S}—\overset{\overset{S}{\|}}{S}—$$

Реактивы		Аппаратура	
Дихлорэтан, техн.	100 г	Колба круглодонная четырехгорлая	емк. 1,5 л
Едкий натр, техн.	129 г	Мешалка с гидравлическим затвором	
Сера, порошкообразная	162 г	Холодильник обратный	
Хлористый магний, кристаллический	17,5 г	Воронка капельная	емк. 100 мл
Соляная кислота, 10%-ный раствор	50 мл	Цилиндр	емк. 1 л

К раствору 129 *г* (3,2 *моль*) технического едкого натра в 515 *мл* воды при интенсивном перемешивании приливают раствор 17,4 *г* (0,086 *моль*) кристаллического хлористого магния в 50 *мл* воды. Образовавшуюся суспензию гидроокиси магния (см. прим. 1) нагревают до 50 °C и добавляют к ней, не прекращая перемешивания, 162 *г* (0,05 *моль*) измельченной серы. Сера растворяется с образованием темно-коричневого раствора полисульфида. Смесь нагревают в течение 45 *мин* при 80 °C до полного растворения серы. При этой же температуре в колбу добавляют по каплям 100 *г* (1,01 *моль*, 80 *мл*) дихлорэтана. Скорость подачи дихлорэтана регулируют так, чтобы из обратного холодильника стекало умеренное количество конденсата. Реакция продолжается около 1 *ч*, после чего смесь дополнительно нагревают при 80 °C в течение 45 *мин*, затем охлаждают и переливают в цилиндр емкостью 1 *л*. Через некоторое время эмульсия расслаивается. Верхний слой, окрашенный в желтый цвет, сливают, нижний слой несколько раз промывают водой (см. прим. 2).

Коагуляцию латекса вызывают подкислением 10—15%-ной кислотой (соляной или серной) до $pH \approx 3$. Тиокол осаждается в виде губчатой массы. Ее промывают водой для удаления остатков кислоты и соли магния (см. прим 3). Затем тиокол вальцуют и полученный лист сушат при 60—80 °C.

Выход продукта составляет 150—155 *г* (95—98% от теоретического).

Примечания. 1. Гидроокись магния является стабилизатором водной эмульсии тиокола. Вместо нее можно использовать крахмал, раствор поливинилового спирта, желатин или сульфитный щелок. Однако гидроокись магния удаляется из продукта наиболее легким способом. В отсутствие стабилизатора тиокол высаждается в виде гранул сферической формы, которые слипаются в монолитную твердую массу, содержащую остатки непрореагировавшего дихлорэтана.

2. Промывка тиоколового латекса совершенно необходима, так как в противном случае после осаждения получают сильно загрязненный препарат, очистка которого весьма затруднена.

3. Промывку тиокола лучше всего проводить на вальцах, используя сильный ток воды. Коагуляцию латекса можно вызвать замораживанием и последующим оттаиванием. При этом тиокол выделяется в виде губчатой массы, содержащей стабилизатор; последний удаляют промывкой продукта разбавленной кислотой.

Другие методы получения

Описанная реакция дихлорпроизводного с сульфидом характерна для большого количества соединений, содержащих подвижный атом хлора на конце цепи. Эластичные продукты с каучукоподобными свойствами получают при использовании полисульфидов Na_2S_3—$Na_2S_{4,5}$. Сульфиды с меньшим содержанием серы образуют неэластичные продукты. Так, используя сульфид натрия, Na_2S, получают неплавкий порошкообразный полимер, нерастворимый ни в одном из растворителей. Наибольшая эластичность продуктов достигается в случае применения тетрасульфида натрия. Тиоколы на основе дихлорэтана имеют резкий неприятный запах; тиоколы, полученные из формаля этиленхлоргидрина или хлорэтилового эфира, лишены запаха.

Литература

1. Scheiber J., Chemie und Technologie der künstlichen Harzen, Wiss. Verlagges., Stuttgart, 1943.
2. Ellis C., The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publ. Co., New York, 1948.
3. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Neue Auflage, Weinheim, 1958.
4. Kirk E. R., Othmer D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publ. Inc. New York, 1957.

92. Лакокрасочные материалы на основе олифы из льняного масла

Реактивы		Аппаратура	
Льняное масло, рафинированное	100 г	Стакан фарфоровый	емк. 200 мл
Резинат свинца, плавленый (см. опыт 32)	2,3 г	Стакан химический, 3 шт.	емк. 100 мл
Резинат марганца, плавленый (см. опыт 32)	2,9 г	Ступка фарфоровая	диам. 5 см
Резинат кобальта, плавленый (см. опыт 32)	2,5 г	Ступка форфоровая	диам. 15 см
Цинковые белила	30 г	Стеклянная палочка	диам. 8 мм
Литопон, 60%-ный	28 г	Термометр до 360 °C	
Ультрамарин	0,3 г	Баня песочная	
Бензин лаковый (темп. кип. 150° C)	10 г		

А. Олифа из льняного масла

В химический стакан емкостью 100 *мл* помещают около 20 *г* рафинированного льняного масла. Стакан нагревают на песочной бане до 100—140 °С (см. прим. 1). Одновременно в фарфоровой ступке диаметром 5 *см* последовательно растирают 2,3 *г* плавленого резината свинца, 2,9 *г* резината марганца и 2,5 *г* резината кобальта. Измельченные сиккативы всыпают несколькими порциями в химический стакан с нагретым льняным маслом и размешивают стеклянной палочкой. Смесь нагревают в течение 20 *мин* до сплавления сиккативов с маслом. Далее в фарфоровый стакан емкостью 200 *мл* наливают 80 *г* льняного масла, постепенно нагревают на песочной бане (см. прим. 2) до 100—110 °С, а затем, когда вспенивание прекращается, до 150 °С. При этой температуре в фарфоровый стакан выливают сплав сиккативов с маслом. После тщательного перемешивания содержимого стакана стеклянной палочкой температуру массы повышают до 230—240 °С и поддерживают на этом уровне около 15 *мин*. Затем олифу охлаждают, отстаивают в течение нескольких часов и отделяют от небольшого осадка декантацией.

Выход льняной олифы составляет 95 *г*. Олифа представляет собой жидкость с вязкостью около 100 *сек* (по воронке Форда с соплом № 4). Ее применяют для покрытий по дереву, металлам, штукатурке и т. д. и для приготовления красок. Олифа высыхает «от пыли» в течение 12 *ч* и за 24 *ч* — полностью (см. прим. 3). Покрытия из олифы, высохшей на воздухе при комнатной температуре, отличаются хорошей адгезией и эластичностью. Льняная олифа значительно уступает масляно-смоляным лакам в стойкости к действию воды и атмосферных факторов.

Б. Масляная краска на основе олифы из льняного масла

Навеску 30 *г* цинковых белил, 28 *г* 60%-ного литопона и 0,3 *г* ультрамарина растирают в течение получаса в фарфоровой ступке диаметром около 15 *см*. Затем к тщательно перемешанной и растертой смеси пигментов и наполнителей добавляют пятью порциями 42 *г* льняной олифы, тщательно затирая пасту в течение 1 *ч*. После этого к смеси добавляют 5—10 *г* лакового бензина.

Выход белой краски на основе льняной олифы составляет 100 *г*. Краска высыхает на воздухе в течение 12 *ч* «от пыли» и за 24 *ч* полностью.

Краску применяют для покрытия поверхностей, не подвергающихся атмосферным воздействиям. Например, для окраски дерева, металлов, строительной керамики и т. д. По своим свойствам эта краска значительно уступает краскам на основе уплотненных олиф и особенно эмалям.

Примечания. 1. Льняное масло относится к легковоспламеняющимся веществам, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать меры противопожарной безопасности. Горящее масло нельзя гасить водой; для гашения используют полотнища из стеклянной ткани, песок и углекислотный огнетушитель. Ни в коем случае нельзя оставлять масло в открытой посуде и выбрасывать ветошь и бумагу, пропитанные льняным маслом, в корзину для мусора.

2. Сначала масло нагревают до 100—110 °С, чтобы удалить содержащуюся в нем воду. При быстром нагреве до более высоких температур может произойти бурное вспенивание масла и выброс.

3. Различают четыре стадии высыхания покрытий: поверхностное (частичное испарение растворителей), «от пыли» (легкое касание пальцем не оставляет следа; песчаную пыль можно снять), практическое (при нажатии пальцем не остается следа) и полное высыхание (свойства покрытия не изменяются).

4. Речь идет об окраске изделий, не подвергающихся действию атмосферных факторов.

Литература

1. Haderl H., Neues Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie, C. Vincent Verlag, Hannover, 1952.
2. Pajewski K., Technologia i technika malarsko-lakiernicza, PWT, Warszawa, 1952.
3. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.

93. Лакокрасочные материалы на основе полимеризованного льняного масла

$$2CH_3—(CH_2)_5—CH{=}CH—CH{=}CH—(CH_2)_7—COOR \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_3—(CH_2)_5—CH{=}CH—CH—CH—(CH_2)_5—COOR \\ \quad\quad / \quad\quad\quad \backslash \\ CH_3—(CH_2)_5—CH \quad\quad CH—(CH_2)_5—COOR \\ \quad\quad \backslash \quad\quad\quad / \\ CH{=}CH \end{array}$$

(R—остаток диглицерида)

Реактивы

Льняное масло, рафинированное	350 *г*
Азот или двуокись углерода из баллона	
Феноло-формальдегидная смола на основе дифенилолпропана, модифицированная канифолью (см. опыт 43)	16 *г*
Тунговое масло, сырое	12 *г*
Цинковые белила	35 *г*
Ультрамарин	0,5 *г*
Терпентин. техн.	16 *г*
Бензин лаковый (темп. кип. 150 °С)	60 *г*
Бутанол	6 *г*
Резинат свинца, 10%-ный раствор (см. опыт 32)	5,5 *г*
Резинат марганца, 10%-ный раствор (см. опыт 32)	14 *г*
Резинат кобальта, 10%-ный раствор (см. опыт 32)	2,2 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 750 *мл*
Термометр до 360 °С	
Холодильник воздушный	
Стакан химический, 2 шт.	емк. 100 и 200 *мл*
Ступка фарфоровая	диам. 5 *см*
Ступка фарфоровая	диам. 20 *см*
Баня песочная	

А. Термическая полимеризация льняного масла

Навеску 350 *г* льняного рафинированного масла, вливают в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл* и осторожно нагревают на песочной бане до 100 °С для обезвоживания. Затем пропускают через колбу сильный ток инертного газа и быстро нагревают масло до 240—250 °С, после чего обогрев выключают. По окончании экзотермической стадии процесса температуру массы повышают до 290—300 °С и продолжают полимеризацию при этой температуре, отбирая каждые 0,5 *ч* пробы для определения вязкости (см. прим. 1). Реакция заканчивается примерно через 8 *ч*. Полимеризованное льняное масло охлаждают в токе инертного газа.

Выход масла составляет около 340 *г*. Продукт представляет собой жидкость желтого цвета с очень высокой вязкостью (около 60° по Энглеру при 50 °С); кислотное число около 5.

Полимеризованное льняное масло используют для изготовления уплотненных олиф, лаков и эмалей.

Б. Масляно-смоляная белая эмаль (см. прим. 2)

Навеску 16 *г* феноло-формальдегидной смолы на основе дифенилолпропана, модифицированной канифолью, измельчают в фарфоровой ступке диаметром 5 *см* и всыпают в химический стакан емкостью 200 *мл* (см. прим. 3). В стакан вливают 12 *г*

сырого тунгового масла и быстро при перемешивании нагревают смесь до 285—295 °С. Сразу же по достижении этой температуры выключают обогрев и приливают 36 *г* полимеризованного льняного масла, нагретого до 140 °С. Смесь нагревают на песочной бане в течение 1 *ч* при 240—250 °С до достижения полной однородности (см. прим. 4). Затем обогрев выключают и при температуре смеси около 170 °С приливают 5,5 *г* 10%-ного раствора резината марганца и 2,2 *г* 10%-ного раствора резината кобальта, тщательно перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. При температуре около 150 °С добавляют 16 *г* терпентина, 6 *г* бутанола и 50 *г* лакового бензина (см. прим. 5).

Получают около 120 *г* связующего, которое отделяют от загрязнений декантацией и используют для получения масляно-смоляной эмали.

Затем в фарфоровой ступке диаметром 25 *см* растирают 35 *г* цинковых белил и 0,5 *г* ультрамарина (см. прим. 6). После тщательного измельчения и перемешивания пигментов в ступку малыми порциями (по 5 *г*) приливают 65 *г* предварительно приготовленного связующего и примерно в течение 1 *ч* растирают эмаль. Полученную эмаль оставляют на одни сутки для «вызревания» (см. прим. 7).

Выход белой масляно-смоляной эмали на основе полимеризованного льняного масла составляет около 100 *г*.

Вязкость продукта при 20 °С равна 60 *сек* (по воронке Форда с соплом № 4). Эмаль высыхает на воздухе в течение 12 *ч* «от пыли» и за 24 *ч* полностью. Покрытие отличается хорошей эластичностью, высокой адгезией к дереву и железу и стойкостью к действию атмосферных факторов.

Примечания. 1. Вязкость полимеризованного льняного масла составляет около 60° по Энглеру при 50 °С. Для ускоренного проведения испытания подбирают две пробирки одинаковых размеров, плотно закрываемые пробками. Пробки входят в пробирки на одинаковую глубину. В одну из пробирок наливают минеральное масло, вязкость которого соответствует вязкости льняного полимеризованного масла, или льняное масло заданной вязкости. В другую пробирку отбирают пробы масла. Пробирки заполняют таким образом, чтобы между жидкостью и пробкой оставался слой воздуха около 1 *см*³. Пробирки термостатируют в течение 15 *мин*, затем поворачивают вниз пробкой и определяют время прохождения пузырька воздуха через слой масла. Потом пробирки возвращают в исходное положение и вновь определяют скорость движения пузырьков воздуха. Полимеризацию масла считают законченной, если в обеих пробирках скорость движения пузырька одинакова.

2. Вначале приготовляют связующее (из масел, смол и пластификаторов) затем его затирают с пигментами и наполнителями и получают эмаль.

3. Вместо химического стакана лучше использовать фарфоровый или эмалированный стакан.

4. Проба, помещенная на часовое стекло, должна оставаться после охлаждения прозрачной и однородной.

5. Бензин добавляют постепенно, контролируя после введения каждой порции растекаемость связующего.
6. Ультрамарин добавляют для осветления эмали.
7. В процессе «вызревания» свойства композиций постепенно стабилизуются.

Литература

1. Hadert H., Neue Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie, C. Vincent. Verlag, Hannover, 1952.
2. Pajewski K., Technologia i technika malarsko-lakiernicza, PWT, Warszawa, 1952.

94. Пленкообразующее на основе оксидированного льняного масла

Реактивы		Аппаратура	
Льняное масло, рафинированное	300 г	Прибор для полимеризации масел с колбой	емк. 500 мл
Резинат кобальта, 10%-ный раствор	5 г	Бани песочная	
Резинат марганца, 10%-ный раствор	5 г		
Резинат свинца, 10%-ный раствор	4 г		

Льняное оксидированное масло

Навеску 300 г льняного масла помещают в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную термометром, воздушным холодильником и трубкой для подвода воздуха, и нагревают на песочной бане до 100 °С. Затем обогрев выключают и через слой масла пропускают воздух. Вначале температура масла несколько понижается, потом в результате экзотермической реакции увеличивается. После этого массу нагревают до 120—140 °С (см. прим. 1) и выдерживают при этой температуре около 10 *ч* до достижения вязкости примерно 8° по Энглеру при 20 °С.

Выход льняного оксидированного масла составляет 310 *г*. Продукт представляет собой жидкость соломенного цвета с кислотным числом не выше 6. Льняное оксидированное масло используют для изготовления красок, эмалей, олиф (см. прим. 2) и линолеума. Покрытия на его основе имеют высокий блеск, хорошую эластичность, адгезию к металлам и дереву. При нагревании покрытия желтеют. Льняное оксидированное масло применяют для полимеризации со стиролом (см. опыт 96).

Примечание. 1. Необходимо тщательно соблюдать температурный режим процесса во избежание самовозгорания масла.

2. Олифу из оксидированного льняного масла получают растворением 5 *г* 10%-ного раствора резината кобальта, 5 *г* 10%-ного раствора резината марганца и 4 *г* 10%-ного раствора резината свинца в 100 *г* льняного оксидированного масла. Олифа высыхает в течение 12 *ч* «от пыли» и за 24 *ч* полностью.

Литература

1. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
2. Pajewski K., Technologia i technika malarsko-lakiernicza, PWT, Warszawa, 1952, str. 121.

95. Термическая полимеризация льняного масла с добавкой тунгового масла

Реактивы		Аппаратура	
Льняное масло, рафинированное	240 г	Типовой прибор для поликонденсации с колбой	емк. 500 мл
Тунговое масло, сырое	60 г	Стакан химический	емк. 150 мл
Азот или двуокись углерода из баллона		Термометр до 360 °С	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную термометром, воздушным холодильником и трубкой для подвода инертного газа, загружают 240 *г* льняного масла и нагревают на песочной бане до 290—300 °С. Термическую полимеризацию (см. опыт 93) проводят в течение 2 *ч*. Затем выключают обогрев и охлаждают содержимое колбы до 200 °С, пропуская ток инертного газа.

Одновременно в химическом стакане емкостью 150 *мл* нагревают 60 *г* тунгового масла (см. прим. 1); по достижении 120 °С тунговое масло вливают в колбу с льняным маслом. Затем колбу нагревают в течение 4 *ч*, поддерживая температуру 260—270 °С и контролируя вязкость смеси (см. прим. 2). Когда масло приобретет вязкость около 60° по Энглеру, смесь полимеризованных масел охлаждают, не прекращая подачи инертного газа.

Выход масла составляет 290 *г* (см. прим. 3). Масло может быть использовано для приготовления масляно-смоляных лаков и эмалей. Наличие тунгового масла придает покрытиям повышенную механическую прочность и химическую стойкость к действию атмосферных факторов по сравнению со свойствами покрытий на основе льняного полимеризованного масла.

Примечания. 1. Тунговое масло является триглицеридом жирных кислот, содержащих сопряженные двойные связи (в частности, элеостеарино-

вой кислоты с тремя сопряженными связями). Тунговое масло характеризуется значительно более высокой реакционной способностью, чем льняное масло, и применяется в качестве добавки к последнему. Полимеризацию проводят в две стадии.

2. Необходимо тщательно контролировать процесс, чтобы вязкость смеси масел не превысила 60° по Энглеру.

3. В процессе реакции происходит сополимеризация льняного и тунгового масел, а также переэтерификация.

Литература

1. Pajewski K., Technologia i technika malarsko-lakiernicza, PWT, Warszawa, 1952.
2. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
3. Stock E., Taschenbuch für Farben und Lackindustrie, Wissenschaftliche Verlagges, MBH, Stuttgart, 1954.
4. Hadert H., Neues Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie, C. Vincent Verlag, Hannover, 1952.

96. Сополимеризация оксидированного льняного масла со стиролом

Реактивы

Льняное масло, оксидированное (см. работу 94)	66 *г*
Стирол (см. работу 1)	34 *г*
Перекись бензоила	2 *г*
Ксилол, техн. (темп. кип. 140 °С)	50 *г*
Бензин лаковый, техн. (темп. кип. 140—160 °С)	50 *г*
Кобальтовый сиккатив (см. работу 31)	9 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Баня песочная	
Термометр до 150 °С	

Навеску 66 *г* оксидированного льняного масла загружают в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром. Затем добавляют 1 *г* перекиси бензоила и нагревают колбу на песочной бане до 140—150 °С. К нагретому маслу по каплям при непрерывном перемешивании в течение 1,5 *ч* добавляют 34 *г* стирола, в котором предварительно растворяют 1 *г* перекиси бензоила. После этого смесь нагревают в течение 6 *ч*, поддерживая температуру 140—160 °С. Затем выключают обогрев, охлаждают колбу до 120 °С и вводят в нее 9 *г* 10%-ного раствора резината кобальта, 50 *г* ксилола и 50 *г* лакового бензина.

Выход лака составляет 210 *г*. Лак высыхает на воздухе при комнатной температуре в течение 18 *ч* («от пыли» — 4 *ч*), а при 150 °С в течение 1,5 *ч*.

Покрытия на основе сополимера отличаются повышенной стойкостью к действию воды, света и атмосферных факторов по сравнению со свойствами покрытий на основе масла.

Литература

1. Boundy R., Beyer F., Styrene—its Polymers, Copolymers and Derivatives, Interscience Publ., New York, 1952.
2. Дринберг А. Я., Фундылер Б. М., Лифиц А. Л., ЖПХ, 27, 618 (1954).
3. Hewitt, Armitage, J. Oil Colour Chem. Assoc., 29, 109 (1946).

97. Декоративные лакокрасочные покрытия

Реактивы

Глифталевая смола, модифицированная льняным маслом	55 *г*
Тунговое масло, сырое	17 *г*
Резинат кобальта (см. опыт 32)	14 *г*
Бензин лаковый (темп. кип. 140—160 °С)	100 *г*
Цинковые белила	40 *г*
Сажа	0,3 *г*

Аппаратура

Стакан фарфоровый	емк. 300 *мл*
Палочка стеклянная	
Ступка фарфоровая	диам. 25 *см*

А. Связующее для эмали

В химический стакан емкостью 300 *мл* загружают 55 *г* глифталевой смолы, модифицированной льняным маслом, и нагревают стакан на электроплитке примерно до 100 °С. Затем добавляют 17 *г* сырого тунгового масла (см. прим. 1), перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой и через 5 *мин* выключают обогрев. После этого к смеси добавляют при перемешивании 14 *г* 10%-ного раствора резината кобальта и 60 *г* лакового бензина.

Выход глифталевого связующего для эмали составляет 140 *г*.

Б. Эмаль стального цвета (см. прим. 2)

В фарфоровую ступку диаметром 25 *см* всыпают 40 *г* цинковых белил и 0,3 *г* сажи и растирают в течение 0,5 *ч* до получения однородной смеси. Затем десятью постепенно увеличивающимися порциями добавляют 100 *г* глифталевого связующего и затирают эмаль в течение 1 *ч*, после чего оставляют на 1 *ч* для «вызревания». Приготовленную эмаль разбав-

ляют 10—30 *г* лакового бензина до вязкости 40 *сек* (по воронке Форда с соплом № 4).

Выход декоративной глифталевой эмали стального цвета составляет около 150 *г*.

В. Изготовление декоративного покрытия

Изделие покрывают эмалью, помещают в сушильную камеру с газовым обогревом и выдерживают примерно 15 *мин* при 45—50 °С до достижения желаемого декоративного эффекта (см. прим. 3). Затем проводят отверждение покрытия при 100 °С в течение 2 *ч*.

Получают декоративное покрытие стального цвета. Декоративный эффект заключается в сморщивании пленки.

Примечания. 1. Сморщивание покрытия происходит за счет сырого тунгового масла. Наличие глифталевой смолы обеспечивает прочность покрытия.

2. При использовании других пигментов могут быть получены эмали других цветов. Тип и дисперсность пигментов оказывают влияние на декоративный эффект[1].

3. Сморщивание пленки должно происходить равномерно по всей поверхности.

Литература

1. Эйгис А. П., Декоративные покрытия металлов, Машгиз, 1955.
2. Дринберг А. Я., Сиедзе А. А., Тихомиров А. В., Технология лакокрасочных покрытий, Госхимиздат, 1951, стр. 467.

98. Пластификатор на основе глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом

Реактивы

Касторовое масло	189 *г*
Глицерин	100 *г*
Свинцовый глет	1 *г*
Фталевый ангидрид	199 *г*
Азот (или двуокись углерода) из баллона	

Аппаратура

Прибор для полиэтерификации с колбой	емк. 750 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником, трубкой для подвода инертного газа и термометром, загружают 189 *г* касторового масла, 1 *г* свинцового глета и 100 *г* глицерина. Подачу инертного газа регулируют так, чтобы обеспечить перемешивание содержимого колбы. Обратный холодильник заполняют водой, нагретой до 60 °С (см. прим. 1). Смесь постепенно нагревают до 100—110 °С и после прекращения вспенивания — до 170 °С. Затем через боковой отвод колбы вводят малыми порциями 199 *г* (1,35 *моль*) фталевого ангидрида (см. прим. 2) и выдерживают смесь при 170 °С в течение 2 *ч*. Когда интенсивность возгонки фталевого ангидрида существенно уменьшится, температуру массы повышают до 220—240 °С. Через 1 *ч* отбирают первую пробу смолы для определения кислотного числа, последующие пробы отбирают через каждые 15 *мин*. По достижении кислотного числа, равного 25, когда пробы смолы приобретут однородность и прозрачность, обогрев прекращают, продукт охлаждают в токе инертного газа до 120 °С и выливают в стеклянную банку.

Выход глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом, составляет 420 *г*. Продукт представляет собой вязкую желтовато-коричневую массу. Смола является хорошим пластификатором для покрытий на основе нитрата целлюлозы, хлоркаучука и меламиновых смол.

Примечания. 1. См. прим. 2 к опыту 99.

2. Фталевый ангидрид, оседающий на стенках холодильника, возвращают в сферу реакции с помощью стеклянной палочки.

Литература

1. Пат. США 1098728.
2. Oda K., J. Soc. Chem. Ind., 36, 623 (1933).
3. Bourry J., Resines alkydes—polyesters, Dunod, Paris, 1952.
4. Priest P., Mikusch Z., Ind. Eng. Chem., 32, 314 (1940).

99. Лакокрасочные материалы на основе глифталевой смолы, модифицированной льняным маслом

Реактивы

Льняное масло, рафинированное	110 *г*
Глицерин	35 *г*
Свинцовый глет	1 *г*
Фталевый ангидрид	60 *г*
Азот (или двуокись углерода) из баллона	
Цинковые белила	30 *г*
Меламино-формальдегидная смола, модифицированная бутанолом, 50%-ный раствор в бутаноле	20 *г*

Аппаратура

Прибор для полиэтерификации с колбой	емк. 500 *мл*
Термометр до 360 °С	
Стакан химический	емк. 300 *мл*
Ступка фарфоровая	диам. 15 *см*
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Баня песочная	

А. Глифталевая смола, модифицированная льняным маслом

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, загружают 35 *г* глицерина, 110 *г* льняного масла и 1 *г* свинцового глета. Обратный холодильник заполняют до половины водой, нагретой до 60 °С (см. прим. 1). Колбу помещают на песочную баню и осторожно нагревают до 100—110 °С (см. прим. 2). По достижении этой температуры через реакционную смесь начинают пропускать ток инертного газа. Нагревание продолжают до тех пор, пока не прекратится вспенивание (см. прим. 3) содержимого колбы (примерно 1 *ч*). После прекращения вспенивания температуру повышают до 220—250 °С. Нагревание продолжают 1—2 *ч* до получения повторного положительного результата анализа контрольной пробы (см. прим. 4). Затем температуру массы снижают до 180—190 °С и небольшими порциями добавляют 60 *г* фталевого ангидрида. По мере того, как ангидрид вступает в реакцию, возгонка его уменьшается (см. прим. 5), и температуру постепенно в течение около 1 *ч* повышают до 240—250 °С. При этой температуре содержимое колбы выдерживают 2 *ч*, отбирая контрольные пробы (см. прим. 6). Получив прозрачный однородный продукт с кислотным числом около 25, повышают температуру колбы до 280—290 °С и через 10 *мин* обогрев прекращают. Продукт охлаждают в токе инертного газа до 150 °С и разбавляют 100 *г* лакового бензина и 20 *г* бутанола.

Выход примерно 50%-ного раствора глифталевой смолы, модифицированной льняным маслом, составляет 300 *г*. Раствор окрашен в желтовато-коричневый цвет. Смола может быть использована в качестве лака, высыхающего при 180 °С в течение 1 *ч*.

Б. Эмаль на основе глифталевой смолы с добавкой меламино-формальдегидной смолы

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, снабженную обратным холодильником, загружают 20 *г* 50%-ного раствора меламино-формальдегидной смолы в бутаноле и 50 *г* глифталевого лака. Колбу нагревают около 1 *ч* на водяной бане при 90—95 °С, непрерывно перемешивая содержимое встряхиванием. Обогрев прекращают после того, как контрольная проба, отобранная на часовое стекло, приобретает после охлаждения однородность и прозрачность. Связующее охлаждают и оставляют на одни сутки, после чего отделяют от небольшого осадка декантацией. Затем в фарфоровой ступке диаметром 25 *см* в течение 15 *мин* растирают 30 *г* цинковых белил. К белилам, не прекращая растирание, добавляют пятью порциями предварительно приготовленное глифталево-меламиновое связующее. Тщательно гомогенизированную эмаль разбавляют до малярной консистенции.

Выход белой глифталево-меламиновой эмали составляет 100 *г*. Эмаль высыхает при 150 °С за 30 *мин*. Покрытие имеет хорошую адгезию к металлической поверхности, отличается эластичностью и стойкостью к действию света, воды и химических агентов (за исключением щелочей). Эмаль применяют для покрытия металлических изделий, например холодильников, стиральных машин, кузовов автомашин.

Примечания. 1. См. прим. 2 к опыту 40.

2. Чрезмерное вспенивание массы может привести к выбросу из колбы.

3. Вспенивание смеси происходит за счет выделения паров воды.

4. Льняное масло не растворяется в 96%-ном этиловом спирте, в то время как моноглицериды растворимы. Степень превращения масла контролируют по растворимости 1 объем. ч. реакционной смеси в 6 объем. ч. 96%-ного этилового спирта. Пробы отбирают и анализируют каждые 10 *мин*.

5. Возгоняющийся фталевый ангидрид счищают со стенок холодильника стеклянной палочкой, возвращая его в колбу.

6. По достижении 240 °С контрольные пробы отбирают через каждые 0,5 *ч* и проверяют прозрачность смолы в проходящем свете.

Литература

1. Mundy P., J. Oil and Colour Chem. Assoc., **21**, 96 (1938).
2. Wright S., Du Puis M., Ind. Eng. Chem., **36**, 1004 (1944).
3. Bourry J., Resines alkydes-polyesters, Dunod, Paris, 1952.
4. Sikorski R. T., Wiad. Chem., **10**, 235 (1956).

100. Пленкообразующее на основе канифоли, этерифицированной глицерином

Реактивы

Канифоль, экстракционная	200 *г*
Глицерин	20 *г*
Окись цинка	1 *г*
Льняное масло, полимеризованное (см. работу 93)	48 *г*
Терпентин	7 *г*
Бензин лаковый (темп. кип. 150 °С)	25 *г*
Свинцовый сиккатив (см. работу 32), 10%-ный раствор	13,3 *г*
Марганцовый сиккатив (см. работу 32), 10%-ный раствор	10,9 *г*
Кобальтовый сиккатив (см. работу 32), 10%-ный раствор	20,6 *г*
Азот (или двуокись углерода) из баллона	

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 750 *мл*
Термометр до 360 °С	
Холодильник	
Воронка стеклянная	диам. 4 *см*
Стаканы химические, 4 шт.	емк. 250 *мл*
Противень металлический	25×10 *см*
Стакан фарфоровый или сосуд эмалированный	емк. 250 *мл*
Стекло часовое	
Палочка стеклянная	диам. 8 *мм*

А. Эфир канифоли и глицерина

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл* загружают 200 *г* канифоли. Колбу нагревают на песочной бане до 100 °С, затем присоединяют обратный холодильник, заполненный теплой (около 60 °С) водой (см. прим. 1), и начинают подачу инертного газа через расплав канифоли. Температуру колбы постепенно повышают до 180 °С и добавляют к канифоли смесь из 6,6 *г* (0,07 *моль*) глицерина (см. прим. 2) и 0,3 *г* окиси цинка. После прекращения сильного вспенивания реакционной массы, по достижении 200 °С в колбу вливают вторую порцию смеси глицерина с окисью цинка, равную первой. Когда вспенивание массы прекратится, температуру повышают до 230 °С и добавляют последнюю порцию смеси, состоящую из 6,6 *г* глицерина и 0,3 *г* окиси цинка. Далее реакцию проводят при 240—260 °С до достижения кислотного числа смолы около 25 (см. прим. 3). Получив повторно положительный результат анализа (смола однородна, прозрачна и имеет кислотное число около 25), заменяют обратный холодильник прямым и быстро повышают температуру смолы до 300 °С (см. прим. 4) при интенсивной подаче инертного газа. Через 5—10 *мин* обогрев выключают, смолу охлаждают в токе инертного газа до 180 °С и выливают на металлический противень.

Выход глицеринового эфира канифоли составляет 205 *г*. Смола окрашена в светло-желтый цвет. Температура размягчения по Кремеру-Сарнову 85 °С. Смола растворяется в большей части распространенных органических растворителей (бензин, бензол и т. д.). Применяется для получения лаков и эмалей.

Б. Масляно-смоляной лак на основе глицеринового эфира канифоли (см. прим. 5)

Навеску 16 *г* глицеринового эфира канифоли измельчают в фарфоровой ступке, всыпают в фарфоровый стакан емкостью 250 *мл* и постепенно нагревают на песочной бане до 100—110 °С. После расплавления смолы температуру понижают до 80 °С и к смоле добавляют 48 *г* льняного полимеризованного масла, нагретого до 80 °С. Компоненты тщательно перемешивают, температуру расплава в течение 20 *мин* повышают до 270—280 °С и поддерживают на этом уровне около 1 *ч*. Когда отбираемые пробы смеси становятся прозрачными и однородными, температуру снижают до 140—150 °С. Затем в стакан вливают 7 *г* терпентина и после перемешивания состава последовательно добавляют 13,3 *г* раствора резината свинца, 20,6 *г* раствора резината марганца и 10,9 *г* раствора резината кобальта (см.

прим. 6). Обогрев выключают и добавляют около 25 *г* лакового бензина (см. прим. 7).

Охлажденный лак отстаивают и отделяют от осадка декантацией.

Выход масляно-смоляного лака составляет около 95 *г*. Лак высыхает в течение 12 *ч* «от пыли» и за 24 *ч* полностью.

Лаковая пленка имеет хорошую адгезию к дереву и металлам. Покрытия пригодны для эксплуатации в условиях помещения.

Примечания. 1. См. прим. 2 к опыту 40.

2. Количество глицерина рассчитывают, исходя из кислотного числа канифоли с 10%-ным избытком.

3. Для определения степени превращения через каждые 0,5 *ч* с момента введения последней порции глицерина отбирают пробы и определяют кислотное число смолы.

Для этого 1—5 *г* смолы взвешивают на аналитических весах, растворяют в 50—100 *г* смеси 96%-ного этилового спирта и бензола (в весовом соотношении 1 : 1) и титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят титрование того же количества смеси растворителей. Результаты выражают в миллиграммах едкого кали, расходуемого на нейтрализацию карбоксильных групп, содержащихся в 1 *г* пробы:

$$\text{к. ч.} = \frac{5,611\,(v_1 - v_0)}{m}$$

где v_1—количество 0,1 н. раствора едкого кали, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;
v_0—количество 0,1 н. раствора едкого кали, израсходованного на титрование растворителей (контрольной пробы), *мл*;
m—навеска анализируемой пробы, *г*.

4. Температуру повышают для отгонки избытка глицерина.

5. Из глицеринового эфира канифоли можно приготовить лак следующего состава: 10 вес. ч. эфира, 20 вес. ч. 96%-ного этилового спирта, 19 вес. ч. бутилового спирта и 1 вес. ч. дибутилфталата (пластификатор). Лак высыхает «от пыли» в течение 5 *мин* и полностью за 10 *мин*. Вследствие малой химической стойкости и механической прочности, недостаточной эластичности и адгезии покрытия такого типа используют для неответственных изделий.

6. Приведенные количества сиккативов соответствуют 0,5% свинца, 0,15% марганца и 0,05% кобальта в пересчете на загрузку льняного масла.

7. В случае необходимости лак разбавляют лаковым бензином до вязкости около 80 *сек* при 20 °С (по воронке Форда с соплом № 4).

Литература

1. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Хим. пром., № 4, 25 (1945).
2. Fieser L. F., Chemistry of Natural Products Related to Phenantrens, Interscience Publ., New York, 1937.
3. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
4. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.

101. Пленкообразующее на основе эфира канифоли и пентаэритрита

$$4R{-}COOH + HOCH_2{-}\underset{CH_2OH}{\overset{CH_2OH}{C}}{-}CH_2OH \longrightarrow$$

136,0

$$\longrightarrow R{-}COOCH_2{-}\underset{CH_2OOC{-}R}{\overset{CH_2OOC{-}R}{C}}{-}CH_2OOC{-}R + 4H_2O$$

(R—радикал абиетиновой кислоты)

Реактивы

Канифоль, экстракционная	200 *г*
Пентаэритрит, техн.	24 *г*
Окись цинка	1 *г*
Азот (или двуокись углерода) из баллона	
Тунговое масло, сырое	30 *г*
Льняное масло, оксидированное (см. работу 94)	10 *г*
Терпентин	5 *г*
Бензин лаковый	40 *г*
Резинат свинца (см. работу 32)	1,1 *г*
Резинат марганца (см. работу 32)	1,1 *г*
Резинат кобальта (см. работу 32)	0,2 *г*

Аппаратура

Стакан фарфоровый	емк. 500 *мл*
Термометр до 360 °С	
Стакан фарфоровый	емк. 200 *мл*
Стаканы химические, 4 шт.	емк. 150 *мл*
Противень металлический	
Палочка стеклянная	диам. 8 *мм*
Баня песочная	

А. Эфир канифоли и пентаэритрита

Навеску 200 *г* канифоли расплавляют в фарфоровом стакане емкостью 500 *мл,* нагревая на песочной бане до 150 °С. Отдельно приготовляют смесь из 24 *г* (0,18 *моль*) пентаэритрита и 1 *г* окиси цинка (см. прим. 1). Четвертую часть этой смеси вводят малыми порциями при интенсивном перемешивании, в расплав канифоли и через расплав пропускают ток инертного газа. Затем температуру повышают до 240—260 °С и, тщательно перемешивая массу, добавляют к расплаву малыми порциями в течение 30 *мин* остальное количество смеси пентаэритрита и окиси цинка. Содержимое стакана выдерживают дополнительно 10 *мин* при 260 °С и отбирают пробы для определения кислотного числа. По достижении кислотного числа, равного примерно 20, обогрев прекращают, массу охлаждают в токе инертного газа до 200 °С и выливают на противень.

Выход эфира канифоли и пентаэритрита составляет 200 *г* (90% от теоретического); эфир представляет собой твердый хрупкий смолообразный продукт с температурой размягчения (по методу «кольца и шара») 95—100 °С и $d=1{,}08$ *г/см*^{3}. Применяется для получения лаковых композиций.

Б. Масляно-смоляной лак иа основе эфира канифоли и пентаэритрита

Навеску 20 *г* эфира канифоли и пентаэритрита измельчают в фарфоровой ступке, затем помещают в фарфоровый стакан емкостью 200 *мл,* добавляют 30 *г* сырого тунгового масла и постепенно нагревают смесь на песочной бане до 100—110 °С. После прекращения вспенивания содержимого стакана (см. прим. 2) быстро в течение 10—20 *мин* повышают температуру до 285—290 °С (см. прим. 3) и при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой добавляют 10 *г* льняного оксидированного масла. При этом температура смеси понижается до 200—240 °С. Через 30 *мин* постепенно, при перемешивании добавляют порошкообразные сиккативы: 1,1 *г* плавленого резината свинца, 1,1 *г* плавленого резината марганца и 0,2 *г* плавленого резината кобальта. Содержимое стакана перемешивают палочкой около 30 *мин* до растворения сиккативов. После этого каплю смолы помещают на часовое стекло и в случае ее однородности и прозрачности прекращают обогрев. Массу охлаждают до 150 °С и осторожно добавляют к ней 5 *г* скипидара и 50 *г* лакового бензина. Лак охлаждают и декантируют.

Выход масляно-смоляного лака составляет около 90 *г*. Лак высыхает на воздухе в течение 8 *ч* «от пыли» и за 18 *ч* полностью.

Лак стоек к действию воды и атмосферных факторов. Используется для наружных работ (покрытия по дереву и металлам).

Примечания. 1. Окись цинка является катализатором этерификации. Количество пентаэритрита рассчитывают, исходя из кислотного числа канифоли, с 10%-ным избытком.

2. Вспенивание происходит за счет испарения влаги, содержащейся в исходных материалах.

3. При длительном повышении температуры массы до 285—290 °С может произойти желатинизация тунгового масла.

Литература

1. Школьман Е. Е., Морозов И. Р., ЖПХ, **22**, 895 (1949).
2. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.

102. Сильнокислотный катионит, получаемый конденсацией *п*-оксибензолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде (см. прим. 1)

OH — бензольное кольцо $+ H_2SO_4 \longrightarrow$ OH — бензольное кольцо — SO_3H $+ H_2O$

94,2 174,2

OH — бензольное кольцо — SO_3H $+ HCHO \longrightarrow$ —(OH — бензольное кольцо — SO_3H)—CH_2— $+ H_2O$

174,2

Реактивы		Аппаратура	
Фенол, техн.	94 *г*	Колба трехгорлая . .	емк. 250 *мл*
Серная кислота, конц. . . .	62 *мл*	Мешалка	
Формалин, техн., 36%-ный .	83 *мл*	Холодильник обратный	
Сода		Стакан химический .	емк. 500 *мл*
		Баня масляная	

Трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают на масляную баню. Затем включают мешалку и вливают в колбу 94 *г* (1 *моль*) предварительно расплавленного фенола и 62 *мл* (118 *г*, 1,1 *моль*) концентрированной серной кислоты (малыми порциями). Смесь выдерживают 4 *ч* при 95 °С. Полученную *п*-оксибензолсульфокислоту охлаждают до 50 °С и переливают в химический стакан емкостью 500 *мл*. Затем медленно, при перемешивании вводят в стакан 83 *мл* (1 *моль*) 36%-ного формалина (см. прим. 2). Температура смеси быстро повышается; содержимое стакана превращается в гель коричнево-красного цвета. Гель дробят на мелкие кусочки, нейтрализуют насыщенным раствором соды и отверждают в сушильном шкафу при 105 °С в течение 12 *ч*.

Выход ионита в виде натриевой соли (R—Na) составляет около 155 *г*. Полученный катионит измельчают на щековой дробилке. Выход фракции с диаметром частиц 0,5—2 *мм* составляет около 125 *г*.

Обменная емкость Z_{NaCl} равна около 2 *мг-экв/г* R—Na (см прим. 3). Степень набухания около 25%. Насыпная масса около 0,75 *г/мл*[1].

Примечания. 1. Макромолекулы ионита имеют сетчатое строение:

OH — бензольное кольцо — SO_3H + OH — бензольное кольцо (CH_2OH) — SO_3H $\longrightarrow$ —(OH — бензольное кольцо — SO_3H)—CH_2—(OH — бензольное кольцо — CH_2—)— $+ H_2SO_4$

174,2 204,2

2. Эту операцию выполняют под тягой.

3. Обменную емкость катионита определяют динамическим методом[2,3], в основе которого лежит реакция

$$R{-}H + NaCl \longrightarrow R{-}Na + HCl$$

В стеклянную колонку (рис. 49) вводят около 15 *мл* катионита с диаметром частиц 0,5—2 *мм*, набухшего в воде. Затем катионит обрабатывают, трижды пропуская через колонну растворы в такой последовательности:

500 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты (регенерация);
500 *мл* дистиллированной воды (промывка);
500 *мл* 1 н. раствора едкого натра (обмен);
500 *мл* дистиллированной воды (промывка).

Скорость подачи растворов составляет 10—20 *мл/мин*.

Через слой катионита, подготовленного описанным способом, пропускают 500 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты со скоростью 5 *мл/мин*. При этом ионообменная смола переходит в форму R—H. Избыток кислоты удаляют промывкой дистиллированной водой до исчезновения кислотной реакции промывных вод (индикатор—метиловый красный).

Затем через колонку со скоростью 2 *мл/мин* пропускают 0,1 н. раствор хлористого натрия до исчезновения кислотной реакции выходящего из колонны раствора.

Количество образовавшейся соляной кислоты определяют титрованием 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового красного. Определение обменной емкости проводят трижды. Затем катионит промывают 250 *мл* дистиллированной воды, количественно переносят на стеклянный фильтр № 1, сушат при 150 °С до постоянной массы и рассчитывают обменную емкость по формуле

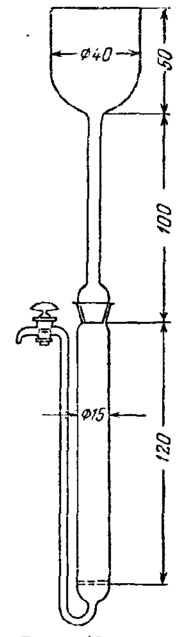


Рис. 49. Прибор для определения обменной емкости ионитов.

$$Z_{NaCl} = \frac{0,1v}{a} \text{ мг-экв/г R—Na}$$

где v—объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование выходящего из колонны раствора, *мл*;
a—количество сухого ионита, *г*.

Описанный метод разработали Рабек, Линдеман и Бунтнер[4]. Иониты, обладающие подобными свойствами, описаны Бауманом[5], Лурье[6] и Поляком[7].

Общие сведения о синтезе и свойствах ионитов содержатся в монографиях Кунина[8], Находа[9] и Шмида[10].

Литература

1. Tatur H., Nowakowski W., Jonity—Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955, str. 106.
2. Djurfeldt R., Samuelson O., Acta Chim. Scand., **4**, 165 (1950).
3. Topp K. W., Pepper N. E., J. Chem. Soc., **1949**, 3299.
4. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E., Отчет Института пластмасс, Варшава, 1950, стр. 30; польск. пат. 37010.
5. Bauman W. C., Ind. Eng. Chem., **38**, 46 (1946).
6. Лурье Ю. Ю, Зав. лаб., **13**, 532 (1947).
7. Polak F., Bortel E., Przem. Chem., **36**, 660 (1957); **37**, 651 (1958); **38**, 427 (1959).
8. Kunin R., Myers R. J., Exchange Resins, John Wiley, New York, 1950.
9. Nachod P. C., Schubert J., Ion Exchange Technology, Academic Press Inc. Publ., New York, 1956.
10. Šmid J., Měniče Iontů, Státni Nakladatielstvi Technické Literatury, Praha, 1954.

103. Сильнокислотный катионит в виде гранул

$$HO-C_6H_4-SO_3H + CH_2O \longrightarrow -[C_6H_2(OH)(SO_3H)]-CH_2-[C_6H_2(OH)(CH_2OH)]- + H_2SO_4 + H_2O$$

Реактивы

п-Оксибензолсульфокислота (см. работу 102)	103 *г*
Формалин, 36%-ный	42 *мл*
Минеральное масло (см. прим. 1)	600 *мл*
Бензол, техн.	500 *мл*
Эркантол BX (некаль), 0,2%-ный водный раствор	1000 *мл*
Сода, техн.	

Аппаратура

Стаканы химические 2 шт.	250 *мл* и 1 *л*
Мешалка	
Воронка капельная	
Термометр	
Воронка Бюхнера	
Баня водяная	

А. Получение продукта конденсации *п*-оксибензолсульфокислоты и формальдегида

Химический стакан емкостью 250 *мл*, снабженный быстро вращающейся мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают на водяную баню. Включают мешалку, вливают в стакан 103 *г* (0,55 *моль*) расплавленной (темп. пл. 50 °C) *п*-оксибензолсульфокислоты и охлаждают ее до 30 °C. Затем по каплям добавляют 42 *мл* (0,5 *моль*) 36%-ного формалина, причем температура смеси не должна превышать 50—55 °C (см. прим. 2); к моменту окончания введения формалина температура равна примерно 35 °C.

Продукт конденсации используют для получения катионита в виде гранул.

Б. Приготовление гранул катионита

В химический стакан емкостью 1 *л*, снабженный пропеллерной мешалкой (скорость вращения 100—110 *об/мин*), вливают при перемешивании 600 *мл* минерального масла. Масло нагревают до 65 °C и прибавляют к нему предварительно приготовленный продукт конденсации *п*-оксибензолсульфокислоты и формальдегида. Смесь выдерживают в течение 1 *ч* при 65 °C, затем охлаждают, гранулы отделяют и промывают на воронке Бюхнера 500 *мл* бензола и 1000 *мл* горячего 0,2%-ного раствора некаля. Затем катионит нейтрализуют насыщенным раствором соды, промывают водой и сушат 12 *ч* при 80 °C.

Выход катионита составляет около 80 *г*; фракции с частицами диаметром 0,5—2 *мм* составляют около 70 *г* (см. прим. 3, 4).

Обменная емкость $Z_K \approx 2{,}6$ *мг-экв/г* $R-SO_3Na$ (см. прим. 5); степень набухания[1] около 10%; насыпная масса[1] 0,78 *г/мл*.

Примечания. 1. Вязкость масла около 25° по Энглеру при 20 °C.

2. Превышение этой температуры может вызвать желатинизацию продукта конденсации.

3. Размер гранул зависит от типа мешалки, скорости вращения и глубины погружения мешалки, соотношения объемов масла и смолы и т. д.

4. Катионит в виде таких гранул оказывает меньшее сопротивление потоку жидкости, протекающему через колонну, чем материал с нерегулярным размером частиц, и имеет бóльшую механическую прочность.

5. Определение обменной емкости описано в работе 102.

Другие методы получения

Описанный метод разработали Рабек, Линдеман и Бунтнер[2].

Общие сведения о синтезе и свойствах ионообменных смол содержатся в монографиях Кунина[3], Находа[4] и Шмида[5].

Литература

1. Tatur H., Nowakowski W., Jonity—Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955, str. 106.
2. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E., Отчет Института пластмасс, Варшава, 1950, стр. 83; польск. пат. 37011.
3. Kunin R., Myers R. J., Exchange Resins, J. Wiley, New York, 1950.
4. Nachod F. C., Schubert J., Ion Exchange Technology, Academic Press Inc. Publ., New York, 1956.
5. Šmid J., Měniče Iontů, Státni Nakladatielstvi Technické Literatury Praha, 1954.

104. Сильнокислотный катионит, получаемый конденсацией *п*-оксибензолсульфокислоты фенола и формальдегида в щелочной среде

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow HOC_6H_4SO_3H + H_2O$$

94,2 — 174,2

$$HOC_6H_4SO_3H + Na_2CO_3 \longrightarrow HOC_6H_4SO_3Na + CO_2 + H_2O$$

174,2 — 196,2

$$HOC_6H_4SO_3Na + C_6H_5OH + CH_2O \xrightarrow{NaOH} -[C_6H_2(OH)(SO_3Na)]-CH_2-[C_6H_2(OH)(CH_2-)]-CH_2- + H_2O$$

196,2 — 94,2

Реактивы		Аппаратура	
Фенол, техн.	94 *г*	Колба трехгорлая	емк. 1 *л*
Формалин, техн., 36%-ный	250 *мл*	Мешалка	
Серная кислота, конц.	28 *мл*	Холодильник обратный	
Едкий натр, 20%-ный раствор	40 *мл*	Термометр	
Сода		Баня масляная	

Трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают на масляную баню. Включают мешалку и загружают 94 *г* (1 *моль*) предварительно расплавленного фенола и 28 *мл* (51 *г*, 0,5 *моль*) концентрированной серной кислоты (малыми порциями). Смесь нагревают до 95 °С и поддерживают эту температуру в течение 4 *ч*. Затем смесь охлаждают до 50 °С и при непрерывном перемешивании нейтрализуют технической содой в присутствии лакмусового индикатора (см. прим. 1). К полученной кашице добавляют 40 *мл* (0,2 *моль*) 20%-ного раствора едкого натра и 250 *мл* (3 *моль*) 36%-ного формалина; мешалку выключают и извлекают из колбы, а содержимое колбы нагревают до 95 °С. По достижении этой температуры состав становится прозрачным и через несколько минут превращается в гель, который выдерживают 4 *ч* при 100 °С. Мягкую гелеобразную массу извлекают из колбы, измельчают и отверждают в сушильном шкафу при 105 °С в течение 24 *ч*.

Выход сухого катионита в натриевой форме составляет 98—120 *г*.

Катионит измельчают на щековой дробилке. Выход фракции с частицами диаметром 0,5—2 *мм* составляет около 70 *г*.

Обменная емкость (см. прим. 2) $Z_{NaCl} \approx 2{,}8$ *мг-экв/г* R—SO_3Na. Степень набухания[1] 40%. Насыпная масса 0,75 *г/мл*.

Примечания. 1. Соду всыпают осторожно во избежание сильного вспенивания массы. В том случае, если кашица получилась слишком густой или часть соды не растворилась, можно добавить около 100 *мл* воды.

2. Определение обменной емкости описано в прим. 2 к работе 102.

Другие методы получения

Описанный метод разработали Рабек, Линдеман и Бунтнер[2].

Общие сведения о синтезе и свойствах ионообменных смол содержатся в монографиях Кунина[3], Находа[4] и Шмида[5].

Литература

1. Tatur H., Nowakowski W., Jonity—Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955, str. 106.
2. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E., Отчет Института пластмасс, Варшава, 1950, стр. 55.
3. Kunin R., Myers R. J., Exchange Resins, John Wiley, New York, 1950.
4. Nachod F. C., Schubert J., Ion Exchange Technology, Academic Press. Inc. Publ., New York, 1956.
5. Šmid J., Měniče Iontů, Státni Nakladatelstvi Technické Literatury, Praha, 1954.

105. Сильнокислотный катионит на основе *п*-оксибензолсульфокислоты

$$C_6H_5OH + HCHO + Na_2SO_3 \xrightarrow{NaOH}$$

$$\longrightarrow [-C_6H_2(OH)(CH_2SO_3Na)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2-)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2SO_3Na)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2-)-CH_2-] +$$

$$+ NaOH + H_2O \text{ (см. прим. 1)}$$

Реактивы		Аппаратура	
Фенол, техн.	94 *г*	Колба трехгорлая	емк. 1 *л*
Сульфит натрия, безводный	63 *г*	Холодильник обратный	
Едкий натр, 20%-ный раствор	100 *мл*	Термометр	
Формалин, техн., 36%-ный	167 *мл*	Баня масляная	

Трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают на масляную баню. В колбу загружают 94 *г* (1 *моль*) предварительно расплавленного фенола, затем добавляют приготовленную отдельно смесь из 167 *мл* (2 *моль*) 36%-ного формалина, 63 *г* (0,5 *моль*) безводного сульфита натрия и 100 *мл* (0,5 *моль*) 20%-ного раствора едкого натра. Смесь выдерживают на бане при 95 °С до тех пор, пока не образуется гель (около 4—5 *ч*).

Полученный гель красного цвета извлекают из колбы, измельчают, помещают на противень и отверждают в сушильном шкафу при 105 °С в течение 24 *ч*.

Выход сухого катионита в натриевой форме составляет 125—150 *г* (см. прим. 2).

Катионит измельчают на щековой дробилке. Выход фракции с частицами диаметром 0,5—2 *мм* составляет около 90 *г* (около 60% от теоретического).

Обменная емкость $Z_{NaCl} \approx 2{,}5$ *мг-экв/г* R—Na (см. прим. 3). Степень набухания[1] 30%; насыпная масса[1] 0,7 *г/мл*.

Примечания. 1. При взаимодействии фенола с формальдегидом и сульфитом натрия образуется натриевая соль *п*-оксибензолсульфокислоты:

$$C_6H_5OH + HCHO + Na_2SO_3 \longrightarrow HOC_6H_4CH_2SO_3Na + NaOH$$

которая затем реагирует с формальдегидом и фенолом с образованием катионита.

2. Равновесное содержание влаги в катионите составляет 20—25%.

3. Определение обменной емкости описано в прим. 2 к работе 102.

Другие методы получения

Описанный выше метод разработали Рабек, Линдеман и Бунтнер[2]. Конденсацию можно проводить также в кислотной среде[2].

Общие сведения о синтезе и свойствах ионообменных смол содержатся в монографиях Кунина[3], Находа[4] и Шмида[5].

Литература

1. Tatur H., Nowakowski W., Jonity—Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955, str. 106.
2. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E., Sprawozdanie ITS, 1950, str. 41.
3. Kunin R., Myers R. J., Exchange Resins, John Wiley, New York, 1950.
4. Nachod F. C., Schubert J., Ion Exchange Technology, Academic Press Inc. Publ., New York, 1956.
5. Šmid J., Měniče Iontů, Státní Nakladatielství Technické Literatury Praha, 1954.

106. Катионит средней кислотности на основе салициловой кислоты

$$C_6H_5OH + HOC_6H_4COOH + CH_2O \longrightarrow -CH_2-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)(COOH)(CH_2-)$$

Реактивы	
Салициловая кислота	138 *г*
Фенол	94,1 *г*
Формалин, 38%-ный	278 *г*
Едкий натр, 40%-ный раствор	122 *г*
Соляная кислота, конц.	1 *мл*

Аппаратура	
Колба круглодонная трехгорлая	емк. 750 *мл*
Холодильник обратный	
Банка Века с металлической крышкой и резиновым уплотнением	емк. 1,5 *л*
Фарфоровая кювета	18×24 *см*

В круглодонную трехгорлую колбу (см. примечание) емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром (на 150 °С), помещают 138 *г* (1,0 *моль*) салициловой кислоты, 158 *мл* (2 *моль*) 38%-ного формалина и 1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают на масляной бане до 95—98 °С в течение 120 *мин*. Салициловая кислота постепенно растворяется; смесь спокойно кипит. Раствор темнеет, приобретая фиолетово-красную окраску. После охлаждения до 50 °С раствор переливают в банку Века с металлической крышкой и резиновой прокладкой (на крышке закрепляется обратный холодильник и термометр) и осторожно при перемешивании нейтрализуют около 122 *г* (85 *мл* 1,22 *моль*) 40%-ного раствора едкого натра до достижения pH = 9,6. Затем добавляют 94,1 *г* (1,0 *моль*) кристаллического фенола, а после его растворения — 120 *мл* (1,5 *моль*) 38%-ного формалина. Смесь нагревают на масляной бане в течение 150 *мин* до 98—100 °С. При этом жидкость постепенно превращается в твердый темно-красный гель. Гель охлаждают, извлекают из банки, разрезают ножом на куски размером около 2×2×2 *см* и сушат в фарфоровой кювете 5 *ч* при 100 °С и затем 10 *ч* при 120 °С. В процессе сушки гель отверждается.

Выход сырого продукта составляет 350—370 *г*.

Сырой продукт измельчают, отделяют фракцию с частицами размером 0,4—1,2 *мм* и погружают в воду. Набухший продукт промывают водой (около 2—3 *л*) на сите или воронке Бюхнера с фильтром из редкого хлопчатобумажного полотна, затем переводят в форму R—H, промывая 1—2 *л* 0,1 н. раствора соляной кислоты, и сушат несколько дней при комнатной температуре на фарфоровой чашке. Равновесное содержание влаги в высушенном катионите составляет 10—20%.

Статическая обменная емкость (при использовании 0,1 н. раствора едкого натра) составляет 3,2—3,4 *мг-экв/г* в пересчете на сухое вещество. Теоретическая обменная емкость 3,8 *мг-экв/г*.

Примечание. Синтез катионита осуществляют в две стадии. Сначала получают низкомолекулярный продукт конденсации в колбе, а затем процесс ведут в банке, так как извлечение твердого геля из колбы весьма затруднительно.

Подобным же образом можно получить катионит на основе *п*-оксибензойной кислоты. В форме R—H он имеет желтую окраску, в форме R—Na—фиолетовую. Обменная емкость близка к емкости катионита на основе салициловой кислоты.

Другие методы получения

Способ получения катионита из салициловой кислоты разработали Рабек и Зелиньский[1], катионита из *п*-оксибензойной кислоты — Рабек и Шварц[2]. Катионит на основе салициловой кислоты, фенола и формальдегида описан Кавабе[3].

Литература

1. Rabek T. I., Zieliński W., Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej—Chemia, 6, 3 (1959).
2. Rabek T. I., Szwartz K., там же, 6, 11 (1959).
3. Hiroshiki Kawabe, Masage Yanagita, Kagaku Kenkyuko Hokoku, 28, 264 (1952).

107. Катионит средней кислотности на основе дивинилбензола и акрилонитрила

$$CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH_2 + H_2C{=}CH{-}CN \longrightarrow [{-}CH_2{-}CH(C_6H_4{-})}{-}CH_2{-}CH(CN){-}]_n \xrightarrow{NaOH}$$

$$\longrightarrow [{-}CH_2{-}CH(C_6H_4{-})}{-}CH_2{-}CH(COONa){-}]_n + NH_3 \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow [{-}CH_2{-}CH(C_6H_4{-})}{-}CH_2{-}CH(COOH){-}]_n + NaCl$$

(в звеньях бензольное кольцо связано с группой $-CH_2-CH-$ соседней цепи)

Реактивы

Акрилонитрил, техн.	132 г
Дивинилбензол, техн.	13 г
Желатин, фотографический	11 г
Этиленгликоль	90 г
Хлористый натрий	20 г
Перекись бензоила	0,25 г
Бензол	50 мл
Метиловый спирт, безводный	600 мл
Едкий натр, 30%-ный раствор	850 мл
Соляная кислота, 1 н. раствор	1 л

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1,5 л
Мешалка (на 250 об/мин) с гидравлическим затвором	
Баня водяная	
Баня масляная	
Воронка капельная	емк. 100 мл
Прибор для перегонки с колбой	емк. 200 мл
Стаканы химические	
Воронки Бюхнера	

А. Сополимеризация акрилонитрила с дивинилбензолом

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1,5 *л*, снабженной механической мешалкой (на 250 *об/мин*) с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром и помещенной на водяную баню, растворяют при 60—70 °С при перемешивании 11 *г* измельченного желатина в 400 *мл* дистиллированной воды. Затем добавляют 20 *г* хлористого натрия и 90 *г* этиленгликоля и после растворения этих компонентов — 50 *г* (62 *мл*, 0,94 *моль*) свежеперегнанного акрилонитрила (см. прим. 1). Смесь нагревают до 70 °С и при непрерывном перемешивании вводят предварительно приготовленный раствор 0,25 *г* перекиси бензоила в 13 *г* (0,046 *моль*) технического дивинилбензола, очищенного от ингибитора (см. прим. 2), а также 82 *г* (102 *мл*, 1,55 *моль*) свежеперегнанного акрилонитрила и 50 *мл* бензола.

При перемешивании образуется эмульсия мономеров (см. прим. 3). Полимеризация продолжается 5—6 *ч* при 70—75 °С (см. прим. 4).

По окончании полимеризации гранулы полимера отделяют от раствора декантацией и пятикратно промывают порциями дистиллированной воды (20—25 °С) по 500 *мл*, а затем тремя порциями метанола по 200 *мл*. Промытый сополимер сушат на воздухе при комнатной температуре.

Выход сополимера составляет около 100 г (68—70% от теоретического по отношению к суммарному количеству акрилонитрила и дивинилбензола).

Гидролиз сополимера

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1,5 *л* при непрерывном перемешивании нагревают смесь из 1130 *г* (850 *мл*, 8,5 *моль*) 30%-ного раствора едкого натра и 100 *г* сополимера акрилонитрила с дивинилбензилом. Смесь выдерживают в течение 25—30 *ч* при 110 °С. При этом выделяется аммиак, который поглощают водой или удаляют с помощью вентиляционной системы.

По окончании гидролиза полимер отделяют декантацией и промывают десятью порциями дистиллированной воды по 200 *мл* (см. прим. 5). Затем гранулы заливают 1000 *мл* 0,5 н. раствора соляной кислоты; раствор нагревают с обратным холодильником до кипения и выдерживают при этой температуре 2 *ч*, непрерывно перемешивая содержимое колбы. После этого катионит в форме R—H промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (примерно 2 *л*) и сушат под вакуумом при температуре, не превышающей 40 °С.

Выход составляет 120 *г*. Степень гидролиза нитрильных групп 90—94%.

Полученный карбоксилсодержащий катионит имеет обменную емкость (см. прим. 6) порядка 11 *мг-экв/г* (86% от теоретической емкости).

Примечания. 1. Акрилонитрил очищают от ингибитора, перегонкой под вакуумом. Сборник дистиллята охлаждают льдом. Отбирают около 75% мономера (10% составляет головная фракция, 15% — остаток). Используемый для сополимеризации акрилонитрил должен быть химически чистым.

2. Технический дивинилбензол содержит 40—60% смеси изомерных дивинилбензолов, 60—40% этилстирола и иногда небольшие количества диэтилбензола. При разработке данной методики был использован продукт, содержавший 46% дивинилбензола и 54% этилстирола, что соответствует 1 *моль* дивинилбензола в 283 *г* смеси и 1 *г-экв* групп C=C в 89,8 *г*. Ингибитор удаляют трехкратной промывкой 5%-ным раствором едкого натра (объемное соотношение компонентов 1 : 1). Использовать для очистки перегонку не рекомендуется, так как дивинилбензол чрезвычайно легко полимеризуется даже в процессе перегонки при остаточном давлении 2—5 *мм рт. ст.*

3. Размер капель эмульсии зависит от формы и скорости вращения мешалки, а также от размера сосуда. Изменяя эти параметры, можно в широких пределах регулировать размеры получаемых гранул.

4. Индукционный период полимеризации составляет в данных условиях около 30 *мин*, затем начинается интенсивная полимеризация, что проявляется в повышении температуры массы. При этом следует уменьшить обогрев или даже охладить сосуд.

5. При декантации боковой тубус колбы обвязывают кусочком редкого полотна.

6. Теоретическую обменную емкость можно рассчитать, исходя из количества акрилонитрила и дивинилбензола, использованного для сополимеризации. Однако, поскольку состав сополимера не соответствует составу исходной смеси и гидролиз нитрильных групп протекает не на 100%, экспериментально определенная обменная емкость оказывается меньше расчетной.

Другие методы получения

Описанный выше метод разработали Рабек и Мизя. Катиониты такого же типа могут быть получены сополимеризацией дивинилбензола с акриловой кислотой (Рабек, Линдеман и

Маларский) или гидролизом сополимера акрилового эфира с дивинилбензолом. При использовании последнего метода проведение гидролиза затруднено и, кроме того, получаются малые выходы продукта.

Литература

1. D'Alelio G. C., пат. США 2340110 (1944).
2. Montecatini Soc. Gen., англ. пат. 778104 (1957).

108. Карбоксилсодержащий катионит, получаемый методом сополимеризации

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH + \begin{array}{l} CH_2OOC{-}C(CH_3){=}CH_2 \\ | \\ CH_2OOC{-}C(CH_3){=}CH_2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} {-}CH_2{-}C(CH_3)(COOH){-}CH_2{-}C(CH_3)(COOCH_2){-} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ {-}CH_2{-}C(CH_3)(COOH){-}CH_2{-}C(CH_3)(COOCH_2){-} \end{array}$$

Реактивы

Метакриловая кислота . . .	86 *г*
Перекись бензоила	0,25 *г*
Диметакрилат гликоля . . .	9,9 *г*
Азот технический из баллона	
Раствор пирогаллола или реактив Физера	

Аппаратура

Стеклянная ампула .	емк. 150 *мл*
Склянка для пирогаллола	
Ступка	
Воронка Бюхнера	

В стеклянную ампулу емкостью 150 *мл* (толщина стенок около 1 *мм*) вводят 0,25 *г* (1 *моль*) перекиси бензоила, 86 *г* (1 *моль*) метакриловой кислоты и 9,9 *г* (0,05 *моль*) диметакрилата гликоля. Затем ампулу продувают техническим азотом, очищенным от остатков кислорода (см. прим. 1). Газ подают по тонкой трубке, погруженной в жидкость. По окончании продувки ампулу запаивают в пламени горелки (см. прим. 2). После

полного растворения перекиси бензоила (содержимое перемешивают встряхиванием) ампулу обматывают проволочной сеткой, ставят в химический стакан и помещают в сушильный шкаф, в котором поддерживают температуру 60 °C. Примерно через 1 *ч* содержимое ампулы превращается в белый полупрозрачный гель, а через несколько часов в твердую белую массу.

Полимеризацию проводят в течение 48 *ч* (см. прим. 3). Затем ампулу разбивают и извлекают неплавкий и нерастворимый продукт.

Сополимер измельчают в фарфоровой ступке или щековой дробилке и отбирают фракцию 0,1—0,8 *мм*. Продукт промывают на воронке Бюхнера холодной, а затем горячей водой для удаления непрореагировавшей метакриловой кислоты и сушат на фильтровальной бумаге при комнатной температуре.

Выход продукта около 80—85 *г* (84—88% от теоретического).

Обменная емкость составляет около 6,5 *мг-экв/г*.

Примечания. 1. Технический азот, отбираемый из баллона через редуктор, пропускают через склянку с раствором пирогаллола или реактивом Физера.

Раствор пирогаллола: 1 объемн. ч. 25%-ного водного раствора пирогаллола смешивают с 2—3 объемн. ч. 30%-ного раствора едкого натра (1 *мл* раствора поглощает 12 *см*^{3} кислорода).

Реактив Физера: 20 *г* едкого натра растворяют в 100 *мл* воды и добавляют 2 *г* натриевой соли антрахинонсульфокислоты и (при нагревании) 15 *г* технического 85%-ного бисульфита натрия.

2. Все операции, со стеклянными ампулами (запаивание, обогрев, вскрывание и т. д.) следует проводить осторожно, пользуясь защитными очками из толстого стекла.

3. В литературе[1] имеются сведения о том, что чистые препараты метакриловой кислоты могут полимеризоваться спонтанно и даже со взрывом. Учитывая это обстоятельство, не следует в лабораторных опытах превышать рекомендованную выше загрузку мономера.

Другие методы получения

Описанный метод получения карбоксилсодержащего катионита приведен в работе Хоу и Китченера[2]. Хутшнекер, Дойел и Золмс получили карбоксилсодержащие ионообменные смолы сополимеризацией метиловых и этиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот с дивинилбензолом и последующим омылением сополимеров иодистоводородной кислотой[4]. Препараты с подобными свойствами могут быть получены сополимеризацией акрилонитрила с дивинилбензолом и последующим гидролизом[5] или сополимеризацией метакриловой кислоты с дивинилбензолом[6].

Литература

1. Katchalsky A., Spitnik B., J. Polym. Sci., 2, 446 (1947).
2. Howe P. G., Kitchener J. A., J. Chem. Soc., 1955, 2143.
3. Fieser L. F., J. Am. Chem. Soc., 46, 2639 (1924).
4. Hutschnecker K., Deuel H., Solms J., Z. Elektrochem., 57, 172 (1953).
5. Rabek T., Mizia D., Otrzymywanie kationitu karboksylowego z akrylonitrylu i dwuwinylobenzenu, 1958 (неопубликованная работа).
6. Lindeman J., Malarski Z., Kopolimeryzacja perelkowa kwasu metakrylowego z dwuwinylobenzenem, 1958 (неопубликованная работа).

109. Мочевино-гуанидиновый анионит

$$(NH_2)_2C{=}NH\cdot HNO_3 + (NH_2)_2C{=}O + CH_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} -N-CH_2-N-CH_2- \\ C{=}NH\cdot HNO_3 \quad C{=}O \\ -N-CH_2-N-CH_2- \end{matrix}\right] + H_2O$$

Реактивы

Нитрат гуанидина	122 *г*
Мочевина	180 *г*
Формалин, 36%-ный	450 *мл*
Едкий натр, 10%-ный раствор	
Соляная кислота, 5%-раствор	50 *мл*
Универсальный индикатор	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Баня водяная	
Холодильник обратный	
Стакан химический	емк. 1 *л*
Мельница или ступка	
Сита (0,1—1 *мм*)	

В круглодонной колбе емкостью 1 *л* нейтрализуют 450 *мл* (495 *г*, 6 *моль*) 36%-ного формалина, используя 10%-ный раствор едкого натра и универсальный индикатор. Затем в колбу загружают 122 *г* (1 *моль*) нитрата гуанидина (см. прим. 1) и 180 *г* (3 *моль*) мочевины и по каплям добавляют едкий натр до достижения pH=7, 5—8. Содержимое колбы нагревают 2,5—3 *ч* на кипящей водяной бане с обратным холодильником. В процессе нагревания наблюдается окрашивание индикатора; для нейтрализации массы дополнительно вводят около 50 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. Обогрев прекращают после того, как подкисление пробы 2 н. раствором соляной кислоты до pH=3 вызовет ее желатинизацию в течение 3—4 *мин*. Содержимое колбы переносят в химический стакан емкостью 1 *л* и при температуре 30—35 °С подкисляют 50 *мл* 5%-ного раствора соляной кислоты, энергично перемешивая массу. В течение 15—20 *мин* жидкость превращается в гель. Через несколько часов хрупкий гель молочного цвета извлекают из химического стакана (см. прим. 2), режут ножом на куски величиной с орех и оставляют в чашке при комнатной температуре на 12 *ч*.

Затем чашку помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 40 °С до тех пор, пока белые кусочки геля не превратятся в прозрачную стеклообразную массу (около 60 *ч*). После этого температуру шкафа повышают до 70—80 °С со скоростью примерно 20 °С/сутки. Полученную смолу измельчают на щековой дробилке или в ступке и отбирают фракцию с частицами размером 0,1—1 *мм*.

Выход продукта около 370 *г* (около 105 *г* пыли с частицами размером менее 0,1 *мм*).

Объемная емкость составляет 1,5 *мг-экв/г* (см. прим. 3).

Примечания. 1. Нитрат гуанидина получают с хорошим выходом сплавлением дициандиамида с нитратом аммония.

2. Благодаря усадке при конденсации, гель не прилипает к стенкам и его извлечение из химического стакана не сопряжено с трудностями.

3. Мочевино-гуанидиновый анионит является полиэлектролитом сетчатого строения. Он имеет среднюю основность, несмотря на то, что гуанидин является, как известно, сильным основанием.

Литература

1. Davis T. L., Organic Syntheses Coll. v. 1, J. Wiley, New York, 1932, p. 295.
2. Апельцин И. Е. и сотр., Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949, стр. 95.

110. Слабоосновный анионит на основе *м*-фенилендиамина

$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_2O \longrightarrow -H_2C-C_6H_2(NH_2)_2-CH_2-$$

Реактивы

м-Фенилендиамин, перегнанный	108,14 *г*
Соляная кислота, ч., конц.	98,0 *г*
Формалин, техн. 38%-ный	180 *мл*
Лед	

Аппаратура

Стаканы химические, 2 шт.	емк. 600 и 400 *мл*
Термометр до 120 °С	
Чашка	
Сита	

В химический стакан емкостью 600 *мл* загружают 135 *г* воды, 108,14 *г* (*1 моль*) раздробленного *м*-фенилендиамина и 98 *г* (1 *моль*) концентрированной соляной кислоты и перемешивают компоненты до полного растворения. Затем добавляют 135 *г* льда (кусочки) и поддерживают температуру равной 7—11 °С.

Одновременно в химический стакан емкостью 400 *мл* вливают 180 *мл* (2,28 *моль*) 38%-ного формалина, к нему добавляют 40 *г* льда в виде кусочков, охлаждая формалин до 0—3 °С. По достижении обоими растворами упомянутых температур формалин быстро выливают в раствор *м*-фенилендиамина и энергично перемешивают содержимое стакана. При этом наблюдается быстрое повышение температуры; через 2—3 *мин* достигается температура 25 °С, а еще через 2 *мин* 50—60 °С. Вязкость смеси повышается и происходит гелеобразование. Полученный черно-коричневый гель охлаждают, извлекают из стакана, дробят и сушат в сушильном шкафу 10—20 *ч* при 80—90 °С. В процессе сушки гель растрескивается, во избежание потерь полимер сушат в сосуде, закрытом сеткой.

Высушенный гель является твердым веществом черного цвета, обладающим высоким блеском. Гель измельчают на щековой дробилке, отбирая фракцию с частицами диаметром 0,4—2 *мм*.

Выход ионообменной смолы 160—180 *г*.

Полная обменная емкость анионита составляет 4,0—4,5 *мг-экв/г* R—HCl. Степень набухания 1,33—1,8; содержание азота (по Кьельдалю) 14—16%, механическая прочность 77—93%; насыпная масса 600 *г/л*.

Литература

1. Rabek T. I., Malczewski J., Tańska A., Przem. Chem., 37, 596 (1958).
2. Tatur H., Nowakowski W., Jonity—Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955.

111. Высокоосновный анионит из 2,6-диметилпиридина и формальдегида

2,6-Диметилпиридин + $(CH_3)_2SO_4$ ⟶ [N-метил-2,6-диметилпиридиний] $CH_3SO_4^-$ $\xrightarrow{NaOH}$

⟶ [N-метил-2,6-диметилпиридиний] $OH^- + CH_3OSO_2ONa$

[N-метил-2,6-диметилпиридиний] $OH^- + CH_2O$ ⟶ Полимер (см. прим. 1)

Реактивы		Аппаратура	
2,6-Диметилпиридин	100 *мл*	Колба круглодонная трехгорлая	емк. 500 *мл*
Диметилсульфат, ч.	110 *мл*	Холодильник обратный	
Формалин, 36%-ный, техн.	104 *мл*	Воронка капельная	
Едкий натр, 25%-ный раствор	200 *мл*	Стакан химический	емк. 1 *л*
Серная кислота, 25%-ный раствор	500 *мл*	Баня масляная	

А. Метилсульфат N-метил-2,6-диметилпиридина

Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают на масляную баню (см. прим. 2). В колбу загружают 107 *г* (100 *мл*, 1 *моль*) 2,6-диметилпиридина (см. прим. 3), а в капельную воронку 126 *г* (110 *мл*, 1 *моль*) диметилсульфата.

После включения мешалки и нагрева содержимого колбы до 40 °С начинают по каплям добавлять диметилсульфат. Скорость подачи регулируют так, чтобы температура раствора не превысила 80 °С. Эта операция длится примерно 2 *ч*. Затем реакционную смесь выдерживают 3 *ч* при 100 °С (см. прим. 4). Полученный продукт — метилсульфат N-метил-2,6-диметилпиридина — представляет собой густое желтоватое масло, кристаллизующееся при стоянии.

Выход продукта составляет около 200 *г* (около 100% от теоретического).

Б. Основание N-метил-2,6-диметилпиридина

В химический стакан емкостью 1 *л*, содержащий 233 *г* (220 *мл*, 1 *моль*) метилсульфата N-метил-2,6-диметилпиридина, добавляют 200 *мл* воды. Затем при непрерывном перемешивании медленно вливают 200 *мл* 25%-ного раствора едкого нат-

ра, так чтобы температура смеси не превысила 70 °С; первоначально светло-желтый раствор приобретает светло-зеленую окраску, а к концу процесса — темно-зеленую.

В. Анионит

К основанию N-метил-2,6-диметилпиридина, предварительно охлажденному до 30 °С, быстро добавляют при непрерывном перемешивании 104 *мл* (1,25 *моль*) 36%-ного формалина. Затем перемешивание прекращают и извлекают мешалку из стакана. В течение 10—15 *мин* температура жидкости возрастает самопроизвольно до 60 °С и содержимое стакана превращается в упругий темно-коричневый гель.

Гель отверждают в течение 4 *ч* в сушильном шкафу при 105 °С. Затем его измельчают на мелкие куски, промывают несколько раз водой и переводят в сульфатную форму ($R—SO_4$), погружая в 500 *мл* 25%-ной серной кислоты. Окончание процесса перехода гидроксильной формы R—OH в сульфатную $R—SO_4$ устанавливают по изменению окраски всей массы ионита из темно-коричневой в желто-коричневую. Избыток серной кислоты удаляют промывкой водой до нейтральной реакции промывных вод.

Анионит сушат в течение 12 *ч* при 100 °С.

Выход анионита в сульфатной форме составляет 130—150 *г* (см. прим. 5) — 70—80% от теоретического по отношению к 2,6-диметилпиридину.

Ионит измельчают на щековой дробилке. Выход фракции с частицами диаметром 0,5—2 *мм* составляет около 70% от общего количества анионита.

Полная обменная емкость равна примерно 3 *мг-экв/г* R—Cl. Обменная емкость высокоосновных групп Z_{NaCl} составляет около 1,7 *мг-экв/г* R—Cl (см. прим. 5). Степень набухания[2] равна 150—180%; насыпная масса[2] 0,7 *г/мл*.

Примечания. 1. Строение получаемого полимера до настоящего времени не выяснено.

2. Все операции необходимо проводить под тягой, так как диметилсульфат и диметилпиридин являются сильными ядами.

3. 2,6-Диметилпиридин достаточно высокой степени чистоты можно получить из его хлористоводородной соли, являющейся побочным продуктом при выделении 3- и 4-метилпиридина из фракции легкого масла с темп. кип. 140—148 °С. Навеску 143 *г* (1 *моль*) соли смешивают со 100 *мл* (1,25 *моль*) 50%-ного раствора едкого натра. Масляный слой сушат едким натром и перегоняют (темп. кип. 142—145 °С). Выход продукта составляет около 96 *г*.

4. Реакция имеет сильноэкзотермический характер, поэтому сначала диметилсульфат следует добавлять малыми порциями.

5. Полученный анионит содержит кроме эффективных высокоосновных групп (четвертичных), слабоосновные третичные группы. Определение обменной емкости высокоосновных групп анионита динамическим методом основано на реакции

$$R—OH + NaCl \longrightarrow R—Cl + NaOH$$

В стеклянную колонну (см. рис. 49) вводят около 15 *см*³ набухшего в воде анионита с частицами размером 0,5—2 *мм*. Ионит обрабатывают трехкратным пропусканием через колонну растворов и воды в такой последовательности:

а) 500 *мл* 1 н. раствора едкого натра (регенерация);
б) 500 *мл* дистиллированной воды (промывка);
в) 500 *мл* 1 н. раствора соляной кислоты (ионный обмен);
г) 500 *мл* дистиллированной воды (промывка).

Скорость подачи 10—20 *мл/мин*.

Через слой анионита, подготовленного описанным образом, пропускают со скоростью 5 *мл/мин* 500 *мл* раствора едкого натра (не содержащего карбоната натрия). При этом анионит переходит в форму R—OH. Избыток щелочи удаляют промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по фенолфталеину. Затем через колонку пропускают 0,1 н. раствор хлористого натрия (со скоростью 2 *мл/мин*) до исчезновения щелочной реакции выходящего из колонки раствора (по фенолфталеину).

Количество образовавшегося едкого натра находят титрованием 0,1 н. соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Определение обменной емкости проводят 3 раза.

Затем ионит промывают 250 *мл* дистиллированной воды, количественно переносят из колонки на стеклянный фильтр № 1 и сушат при 105 °С до постоянной массы.

Обменную емкость рассчитывают по формуле

$$Z_{NaCl} = \frac{0,1v}{a} \text{ мг-экв/г R—Cl}$$

где v—количество 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование фильтрата, *мл*;
a—масса сухого анионита, *г*.

Другие методы получения

Описанный выше метод разработал Наденик[3].

Общие сведения о синтезе и свойствах ионообменных смол содержатся в монографиях Кунина[4], Находа[5] и Шмида[5].

Литература

1. Rabek T. I., Malczewski J., Tańska A., Przem. Chem., **37**, 598 (1958).
2. Tatur H., Nowakowski W., Jonity—Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955, str. 106.
3. Nadenik O., Chem. Prům., **5**, 289 (1955).
4. Kunin R., Myers R. J., Exchange Resins, J. Wiley, New York, 1950.
5. Nachod F. C., Schubert J., Ion Exchange Technology, Academic Press Inc. Publ., New York, 1956.
6. Šmid J., Měnič Iontů, Statní Nakladatielství Technické Literatury Praha, 1954.

III. ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

112. Прессование фенольных пресспорошков

Сырье

Фенольный пресспорошок может быть приготовлен по методу, описанному в работе 44; пресспорошки являются общедоступными промышленными продуктами. Наиболее часто используемым наполнителем для фенольных пресспорошков является древесная мука; для технических целей применяют также минеральные наполнители, текстильные обрезки, асбестовое волокно и др.

Фенольные пресспорошки не гигроскопичны и содержат небольшие количества воды (1—3%). Важной характеристикой пресспорошка является пластичность, которая должна составлять около 100 *мм* по Кралю—Рашигу. Удельный объем порошка с наполнителем из древесной муки 2 *см*³/*г*.

Основное и вспомогательное оборудование для прессования пресспорошков

Для переработки фенольных пресспорошков используют прессы, описанные на стр. 28, и формы с электрообогревом (см. прим. 1). Сушку и предварительный обогрев осуществляют с помощью сушилки с электрообогревом, обеспечивающим нагрев до 200 °С, или генератора высокой частоты мощностью 2 *квт*. Для таблетирования используют таблетирующие машины.

Температуру формы можно регулировать терморегулятором или автотрансформаторами соответствующей мощности (см. прим. 2). Для дозирования пресспорошка необходимы весы или объемный дозатор. Вспомогательные инструменты: часы, скребок из мягкого металла (латунь или медь), клещи, гаечные ключи и т. д.

Подготовка пресспорошка и формы

Если порошок увлажняется при хранении, его сушат при 60—65 °С в сушильном шкафу не менее 2 *ч*. Для сушки может быть также использован высокочастотный генератор; в этом случае процесс сушки сочетается с предварительным подогревом.

Таблетирование (см. прим. 3) пресспорошка является несложной операцией, производимой с помощью таблетирующей

машины. При выполнении лабораторных работ можно использовать для этих целей ручной пресс для изготовления образцов.

Перед прессованием изделий нужно правильно выбрать навеску пресспорошка и параметры прессования. Температура прессования фенольных пресспорошков составляет 150—180 °С. Время выдержки рассчитывают, исходя из максимальной толщины изделия (см. прим. 4). При толщине стенки около *1 мм* расчетное время удваивается. Точное время выдержки определяют экспериментально, учитывая свойства пресспорошка.

Необходимое давление рассчитывают по формуле

$$P_1 = \frac{P_2 S_1}{S_2},$$

где P_1 — давление жидкости на поршень (показание манометра), *кгс*/*см*²;
P_2 — давление на единицу поверхности изделия, *кгс*/*см*²;
S_1 — поверхность изделия, *см*²;
S_2 — поверхность поршня, *см*².

Давление на единицу поверхности изделия (удельное давление) зависит от типа пресспорошка и составляет 150—500 *кгс*/*см*²; этот параметр устанавливается заводом — производителем пресспорошка и приводится в технических условиях.

За поверхность изделия S_1 принимают проекцию пуансона на горизонтальную плоскость, включая края формы. Для изделий, высота которых не превышает 50 *мм*, не вводят поправки давления, связанной с высотой. Навеску пресспорошка рассчитывают, исходя из объема изделия и плотности отпрессованного материала (1,4 *г*/*см*³), причем берется 5%-ный избыток.

Предварительный подогрев осуществляется при 100—130 °С в сушилке с электрообогревом в течение 10—15 *мин* или с помощью токов высокой частоты в течение 30 *сек*. Затем приступают к прессованию. Отвесив предварительно необходимое количество пресспорошка или таблеток, поднимают верхнюю плиту пресса и помещают материал в форму, нагретую до необходимой температуры. Затем пресс осторожно смыкают, опуская верхнюю плиту, и постепенно повышают давление до заданной величины.

Водяные пары и воздух выходят через зазор между пуансоном и матрицей (см. прим. 5). После определенной выдержки снижают давление и поднимают верхнюю плиту. Изделие извлекают из формы с помощью толкателя. После извлечения изделия форму тщательно очищают от загрязнений сжатым воздухом. Для окончательной очистки формы используют латунный скребок.

Затем дозируют следующую порцию материала (см. прим. 6) и повторяют операцию прессования. Изделия освобождают от грата и полируют места зачистки.

Примечания. 1. Подробные сведения о прессформах приводятся в специальной литературе[3].

2. Если в форме отсутствуют отверстия для термопары или термометра для контроля температуры, можно использовать некоторые вещества с известной температурой плавления:

Вещество	Температура плавления °C
Ацетилсалициловая кислота	135
2,6-Динитроанилин	140
Антраниловая кислота	145
Салициловая кислота	155
Бензанилид	160
Пиразолон	165
Гидрохинон	170
2,4-Динитроанилин	175
Камфора	180

3. При таблетировании уменьшается количество воздуха, содержащегося в прессматериале, облегчается и ускоряется дозирование, повышается точность дозирования и облегчается проведение предварительных операций (подогрев).

4. Обычно время выдержки при прессовании фенольных пресспорошков на основе новолачных смол составляет 30 *сек/мм*; на основе резольных смол — 60 *сек/мм*.

5. Появление раковин на поверхности изделий может быть связано с повышенной влажностью пресспорошка или с недостаточным размером зазора между матрицей и пуансоном. Для предотвращения образования упомянутых дефектов изделия применяют так называемую подпрессовку, заключающуюся в том, что пресс размыкают на короткий промежуток времени примерно через 30 *сек* после его смыкания.

6. Изделие должно иметь высокий блеск, гладкую поверхность, ровную окраску. Наличие трещин, раковин и коробления недопустимо.

Литература

1. Dobraczyński A., Pochwalski J., Technologia przetwórstwa tloczyw termoplastycznych, PWT, Warszawa, Część I, 1954, Część II, 1956.
2. Сборник Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 161—199.
3. Bucksch W., Briefs H., Formy do prasowania tworzyw termoutwardzalnych, PWT, Warszawa, 1958.

113. Прессование меламино-формальдегидных пресспорошков

Сырье

Меламино-формальдегидный пресспорошок может быть приготовлен по методу, описанному в опыте 51; пресспорошки являются общедоступным промышленным продуктом. В качестве наполнителя используют отбеленную целлюлозу.

Меламино-формальдегидный пресспорошок характеризуется следующими показателями: пластичность, определяемая по методу Краля-Рашига при 150 °C под давлением 300 *кгс/см*², составляет 50—180 *мм* (чаще 100—140 *мм*); потеря массы, определяемая при выдержке в течение 30 *мин* при 105 °C — 5%, удельный объем менее 3,5 *см*³/*г*.

Этот материал выпускается в виде тонкого пушистого порошка; 98,5% пресспорошка должно проходить через сито с 400 *отв/см*².

Оборудование для переработки

Для прессования меламино-формальдегидных пресспорошков используют обогреваемые металлические формы. Давление прессования составляет 200—600 *кгс/см*² в зависимости от конфигурации и величины поверхности изготовляемых изделий. Конструкция пресса описана на стр. 28.

Подготовка пресспорошка и формы

Обычно меламино-формальдегидный пресспорошок прессуют без предварительной подготовки. Соответствующее количество пресспорошка, взвешенное или отмеренное по объему (с 3—5%-ным избытком с учетом удаления влаги и потерь вследствие выдавливания), загружают в форму, нагретую до температуры прессования, и прессуют (условия прессования описаны ниже).

Увлажненный пресспорошок подсушивают при температуре не выше 60—70 °C в слое толщиной 30—40 *мм*, время от времени контролируя влажность материала или оценивая качество порошка по внешнему виду отпрессованных из него изделий.

В некоторых случаях хорошие результаты дает таблетирование пресспорошка. Таблетирование можно производить с помощью обычных таблетирующих машин, используемых для фенольных пресспорошков. При этом необходимо применять минимальное давление, обеспечивающее получение прочных таблеток. Таблетирование облегчается при предварительном подогреве порошка до 30—35 °C. Плотность таблеток составляет 0,8—1 *г/см*³. Таблетирование позволяет уменьшить объем загружаемого материала, обеспечивает возможность применения предварительного подогрева и уменьшение пылеобразования.

Предварительный подогрев материала применяют для повышения производительности прессов. Предварительный подогрев сокращает до минимума продолжительность пребывания

материала в форме, улучшает его текучесть (что дает возможность уменьшить давление прессования) и сокращает время отверждения. Подогрев осуществляют в сушилке или с помощью электрогенераторов высокой частоты (этот метод дает лучшие результаты, но требует применения дорогостоящей аппаратуры).

Подогреваемый материал должен быть предварительно таблетирован, так как пресспорошок в процессе подогрева очень быстро утрачивает пластичность.

Условия конвекционного подогрева таблетированного меламино-формальдегидного пресспорошка приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Оптимальные условия конвекционного подогрева меламино-формальдегидных прессматериалов

Температура подогрева °C	Продолжительность подогрева *мин*	Повышение текучести %
160	3	60
140	5	45
120	7	35

Подогрев токами высокой частоты меламино-формальдегидных прессматериалов имеет ряд преимуществ перед конвекционным: значительно бо́льшая скорость подогрева, что позволяет нагревать материал до высокой температуры; материал нагревается и отверждается равномерно во всей массе.

При использовании этого метода таблетированный пресспорошок помещают в специальные нагревательные печи между пластинами конденсатора в переменном электрическом поле.

Продолжительность подогрева зависит от размера и количества таблеток, расстояния между пластинами (прежде всего от расстояния между верхней пластиной и поверхностью таблеток), а также от мощности генератора. Продолжительность подогрева устанавливают опытным путем. Так, например, для таблеток меламинового прессматериала высотой 11 *мм* при расстоянии между электродами 18 *мм* и мощности генератора 300 *вт* продолжительность подогрева составляет 60—120 *сек*. Скорость подогрева увеличивается при сближении пластин и увеличении мощности генератора. Подогретый прессматериал необходимо быстро перенести в форму, так как в противоположном случае его пластичность снижается. Благодаря применению высокочастотного подогрева время отверждения материала в форме сокращается примерно в 3 раза по сравнению с продолжительностью прессования неподогретого прессматериала. При этом температура прессования может быть увеличена до 165 °C и выше, что в свою очередь сокращает время прессования.

Подготовка формы и нагревание ее до нужной температуры проводятся так же, как и при переработке фенольных пресспорошков (см. опыт 112).

Прессование

Цикл прессования можно разделить на следующие этапы: загрузка материала в форму, предварительный подогрев до приложения давления, подпрессовка, смыкание формы, приложение давления, выдержка под прессом, размыкание формы, извлечение изделия и очистка формы.

Дозирование материала, подпрессовка и очистка формы описаны в опыте 112. Специфическими для меламиновых прессматериалов являются условия прессования и методы оценки качества изделий. Длительность выдержки материала под прессом до полного отверждения зависит от температуры формы и толщины стенок прессуемого изделия.

В табл. 11 приведены данные о минимальной длительности выдержки.

ТАБЛИЦА 11

Условия прессования аминопластов

Толщина изделия *мм*	Минимальная продолжительность выдержки (в *сек/мм*) при температуре (°C)											
	135		140		145		150		155		160	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	В	А	В	А	Б
1	X	240	200	200	75	150	25	120	18	80	—	70
2	X	120	120	100	45	70	20	50	18	40	12	30
3	X	90	90	70	45	50	20	45	15	35	12	25
5	X	65	65	55	40	45	25	40	—	30	—	25
7	X	60	60	50	35	40	35	35	—	30	—	25
10	X	55	60	45	45	35	—	35	—	30	—	25

Примечания. А — пресспорошок на основе мочевино-формальдегидной смолы; В — пресспорошок на основе меламино-формальдегидной смолы; X — очень большая продолжительность выдержки.

Чем толще изделие, тем труднее отпрессовать его при высокой температуре вследствие уменьшения пластичности материала и возникновения внутренних напряжений. Кроме того, при высоких температурах сравнительно легко «переотвердить» изделие.

Более подробные сведения о прессовании аминопластов приведены в монографии Бжезиньского и Вирпши[1].

Контроль качества

Изделия не должны иметь видимых дефектов: трещин, раковин, коробления, неоднородности окраски поверхности, матовостн и т. д. Существенное значение имеет стойкость пресснзделий к действию кипящей воды. Испытание основано на кипячении изделий в 0,1%-ном водном растворе основного красителя, например родамина, в течение 30 *мин*. Если матернал отвержден хорошо, его поверхность не изменяется при испытании; поверхность недостаточно отвержденных изделий окрашивается.

Ниже описаны наиболее распространенные дефекты прессизделнй и способы их предотвращения.

1. Образование раковин на поверхности изделий

Причины: а) слишком малая продолжительность прессования или низкая температура формы. Такие изделия легко коробятся, их стойкость к действию кипящей воды недостаточна; б) слишком большая продолжительность прессования или высокая температура формы. В этом случае наряду с раковинами на поверхности образуются мелкие трещины («рыбья чешуя»). При значительном превышении температуры и продолжительности прессования изделия из меламиновых прессматериалов слегка желтеют.

2. Появление белых следов при осмотре просвечивающих изделий в проходящем свете

Этот дефект вызван тем, что в некоторых местах давление было недостаточным или приложено после потери текучести. Причины: а) слишком медленное смыкание формы, особенно в случае прессования при высоких температурах; б) недостаточное количество пресспорошка в форме; в) слишком низкое давление прессования; г) недостаточная пластичность материала.

3. Чередующиеся непрозрачные и просвечивающие полосы на поверхности изделия, расслоение

Причины: чрезмерная пластичность или влажность пресспорошка. Следует подсушить прессматериал или увеличить продолжительность предварительного подогрева для понижения влажности н текучести материала.

4. Неоднородность окраски поверхности изделия

Это явление характерно главным образом для изделий зеленого и голубого цвета, так как красители этих цветов недостаточно стойки к действию высоких температур; при неравномерном нагревании формы в отдельных местах происходит разложение красителя.

Литература

1. Brzeziński I., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960, str. 93—193.

114. Изготовление слоистых пластиков на основе феноло- и мочевино-формальдегидных смол

Исходные материалы

Резольная смола, спиртовой раствор (см. прим. 1)	250 *г*
Мочевино-формальдегидная смола (см. прим. 1, 2)	около 250 *г*
Дихлоргидрин глицерина	5 *г*
Бумага из отбеленной целлюлозы (см. прим. 3)	около 100 *г*
Бумага из неотбеленной целлюлозы (см. прим. 3)	около 100 *г*

Оборудование

Пресс для изготовления слоистых пластиков (см. стр. 30)
Плиты хромированные для прокладки
Пропиточная машина или ванночка для пропитки (см. стр. 26, 27)
Лабораторный сушильный шкаф на 200 °C

Подготовка и пропитка бумаги

Бумагу нарезают на полосы шириной 10 *см* и длиной около 60 *см*, взвешивают и пропитывают смолой (метод пропитки описан на стр. 25). При пропитке бумаги мочевино-формальдегидной смолой к последней предварительно добавляют 1 вес. % дихлоргидрина глицерина.

Пропитанную бумагу сушат около 20 *ч* при комнатной температуре, прикрепив к натянутой проволоке канцелярскими скрепками. Высушенный материал взвешивают. Если он содержит менее 50% смолы, пропитку бумаги проводят повторно, используя более разбавленный (например, 20%-ный) раствор смолы (см. прим. 4).

Прессование

Полоски пропитанной бумаги разрезают на квадратные листы размером 10×10 *см* и собирают пакет из 24 таких листов (см. прим. 5). При изготовлении слоистого пластика на основе фенольной смолы подготовленный пакет перед прессованием помещают на 20 *мин* в сушильный шкаф с температурой 100 °С, где происходит частичное отверждение смолы.

Давление прессования рассчитывают по формуле, приведенной в опыте 112. Поверхность прессуемого изделия составляет 100 *см*². Подготовленный для прессования пакет помещают на хромированной пластине в пресс, плиты которого предварительно нагревают до соответствующей температуры прессования, зависящей от типа связующего (табл. 12). Нижнюю плиту поднимают и медленно повышают удельное давление до 20 *кгс/см*²; это давление поддерживают в течение 2—4 *мин*, затем увеличивают до 70—100 *кгс/см*². Время выдержки материала под давлением зависит от толщины изделия.

Затем плиты пресса охлаждают водой примерно до 20 °С и извлекают отпрессованную пластинку. При отсутствии водяного охлаждения по окончании прессования выключают обогрев, а операции распрессовки и извлечения изделия выполняют лишь после того, как температура плит понизится до 60—70 °С (см. прим. 6).

Кромки пластины обрезают. Слоистый пластик должен иметь высокий блеск, гладкую поверхность и однородную окраску; не допускаются коробление, разнотолщинность и наличие раковин.

ТАБЛИЦА 12

Условия прессования слоистых пластиков

Параметры	Связующее	
	мочевино-формальдегидные смолы	феноло-формальдегидные смолы
Температура, °С	120—140	145—160
Продолжительность выдержки, *мин*	8—10	8—10
Удельное давление, *кгс/см*²		
первоначальное	20	20
полное	70—100	70—100

Примечания. 1. Приведено количество смолы, необходимое для ручной пропитки в ванночке. При использовании пропиточной машины количество смолы подбирается с учетом размера ванны.

2. Для изготовления слоистых пластиков пригодна мочевино-формальдегидная смола, предназначенная для получения клея (см. опыт 50), с тем отличием, что конденсацию прекращают по достижении совместимости, равной 5. Все остальные параметры и операции получения идентичны.

3. Применяют бумагу из отбеленной целлюлозы (1 *м*² весит 80 *г*), а также непроклеенную бумагу из неотбеленной целлюлозы без наполнителей (80 *г/м*²). При пропитке на пропиточной машине бумага должна быть свернута в рулон соответствующей ширины.

4. Для повторной пропитки используют разбавленные растворы смолы. Фенольную смолу разбавляют денатурированным спиртом, мочевино-формальдегидную—водой.

5. 24 листа пропитанной бумаги, сложенные в пакет, дают после прессования пластину толщиной 2 *мм*.

6. Если распрессовку и извлечение изделия проводить сразу по окончании прессования, пластина может покоробиться.

Литература

1. Pochwalski J., Fenoplasty, PWT, Warszawa, 1955.
2. Brzeziński J., Wirpsza Z., Aminoplasty, PWT, Warszawa, 1960, str. 193—217.
3. Шугал И. Л., Барановский В. В., Слоистые пластики, Госхимиздат, 1953.

115. Переработка термопластов литьем под давлением

Исходные материалы	Оборудование
Литьевой термопластичный материал в виде гранул (полистирол, ацетат целлюлозы, полиамиды)	Лабораторная литьевая машина для изделий массой 10 *г* или полуавтоматическая литьевая машина для изделий массой 30 *г* (см. стр. 33, 34) Стальная форма

На плитах литьевой машины закрепляют обе половины формы. Затем устанавливают плиты так, чтобы после смыкания была обеспечена герметичность контакта формы с литником. Следует обратить внимание на то, чтобы плиты были параллельны одна другой и форма смыкалась легко.

После регулирования хода выталкивателя и плунжера подают воду для охлаждения плунжера и формы и включают электрообогрев цилиндра (см. прим. 1). В цилиндр через загрузочную воронку засыпают порцию литьевого материала, соответствующую предполагаемой массе изделия. Температуру цилиндра регулируют автотрансформатором так, чтобы она не превышала параметров, приведенных в табл. 13.

После установления необходимой температуры, не смыкая формы, приводят в движение плунжер. Вначале плунжер вытесняет из цилиндра воздух, затем, после 2—3 ходов, из сопла

ТАБЛИЦА 13

Температуры цилиндра и формы в процессе литья

Материал	Температура цилиндра °C	Температура формы °C
Полистирол	160—210	25—40
Поликапроамид	220—230	50—70
Ацетат целлюлозы, пластифицированный . . .	170—210	25—30
Полиэтилен	180—230	45—60

начинает выходить расплавленный полимер (см. прим. 2). Каждый раз перед подачей плунжера в загрузочную воронку засыпают отмеренную порцию литьевого материала. Убедившись в том, что из сопла выходит однородная, чистая масса, приступают к литью изделий. Обычно несколько первых операций оказываются неудачными из-за несоответствия объема загрузки и формы. Оптимальную загрузку устанавливают опытным путем. Скорость смыкания формы должна быть максимально высокой. Она зависит от толщины формуемого изделия, типа литьевого материала, температуры и интенсивности охлаждения формы и колеблется обычно от 2 до 20 *сек*. Если время смыкания слишком мало, изделия, извлекаемые из формы недостаточно охлажденными, деформируются, а незастывший материал обрывается в литниковом канале (а не у самого сопла) и блокирует подачу сополимера в последующей операции (см. прим. 3). В случае необходимости литниковый канал и сопло прочищают проволокой из латуни или твердой меди. Если изделие не извлекается из формы обычным способом, можно использовать латунный стержень со сплющенным концом или снять форму и разобрать ее на части. Использование вспомогательного инструмента из стали недопустимо, так как приводит к повреждению полированной поверхности формы.

Изделие освобождают от литникового грата и зачищают неровности на шлифовальном круге или напильником (см. прим. 4).

Примечания. 1. При литье поликапроамида применяют специальное сопло, предотвращающее вытекание расплавленного полимера. Отверстие этого сопла автоматически открывается в момент смыкания формы.

2. Обычно сначала выдавливается полимер, загрязненный остатками материала, который перерабатывали на литьевой машине ранее.

3. При обрыве материала в канале литье может быть продолжено лишь после очистки канала от застывшей массы.

4. При переходе к другому литьевому материалу или к материалу другого цвета для очистки цилиндра применяют полиэтилен, который может многократно использоваться для этих целей.

Другие методы литья

Термопластичные материалы можно также формовать литьем на прессах в специальные формы с паровым обогревом и водяным охлаждением. Этот метод описан Штейном[2].

Конструкции литьевых машин и техника литья под давлением описаны Боярским[3, 4]. Детали конструкции форм для литья термопластов приведены в справочнике Санделовского[5].

Литература

1. Redfarn C. A., Allcott A., Experimental Plastics for Students, Iliffe, London, 1949, p. 58.
2. Stein G., Plaste u. Kautschuk, 2, 59 (1955).
3. Bojarski J., Obsługa wtryskarek w przemyśle tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1956.
4. Bojarski J., Wtryskarki, PWT, Warszawa, 1960.
5. Sandelowsky S., Bearbeitungswerkzeuge für Kunststoffe, O. Maier Verlag, Ravensburg, 1955, S. 198—209.

116. Экструзия термопластов

Исходные материалы

Термопластичные материалы для экструзии [пластифицированные поливинилхлорид и ацетат целлюлозы (см. прим. 1), а также полиэтилен]

Оборудование

Лабораторный экструдер

К головке экструдера привинчивают профилированное сопло, включают подачу охлаждающей воды в червяк и обогрев отдельных зон и головки. Через 20—30 *мин* температуру устанавливают так, чтобы в первой зоне она была на 40 °C ниже, во второй — на 30 °C ниже и в первой зоне на 10—20 °C ниже, чем в головке (см. прим. 2).

Ниже приводится рекомендуемая температура головки при экструзии некоторых термопластов:

	Температура °C
Поливинилхлорид, пластифицированный	160—165
Ацетат целлюлозы, пластифицированный	140
Полиэтилен	
обычный профиль	150—170
профиль малой толщины	200—220

По достижении соответствующей температуры включают двигатель и осторожно вводят материал в загрузочное отверстие. Производительность экструдера можно приближенно рассчитать, зная геометрические параметры нарезки и скорость вращения червяка.

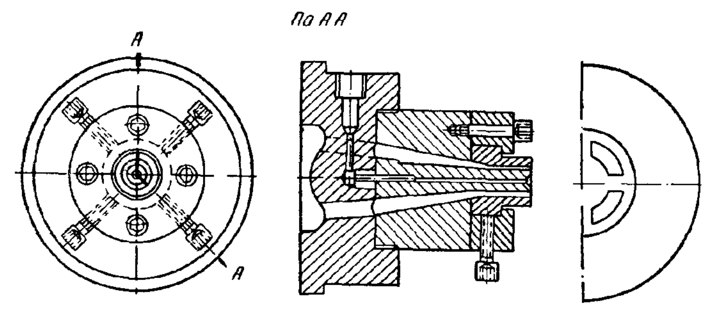


Рис. 50. Головка, применяемая при экструзии труб.

Горячее профильное изделие, выходящее из сопла, охлаждают на гладкой металлической плите или в жестяном желобе длиной около 1 *м*, наполненном водой. В процессе экструзии корректируют температуру головки и отдельных зон. Поверхность экструдируемого изделия должна быть гладкой; поверхностные дефекты свидетельствуют о недостаточной температуре зон или сопла.

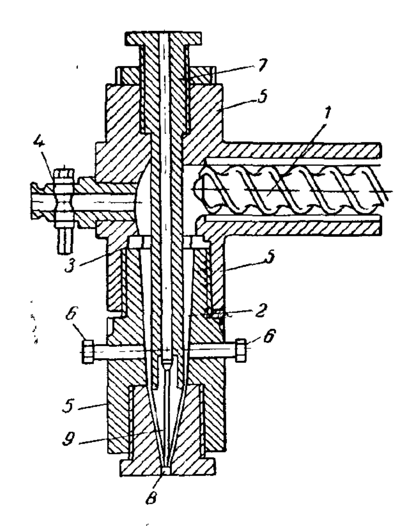


Рис. 51. Головка экструдера для нанесения изоляции на провода:
1—червяк; 2—корпус; 3—решетка; 4—кран; 5—цилиндр; 6—установочные болты; 7—дорн; 8—матрица; 9—канал для проволоки.

При экструзии полых профилей (труб) через специальное отверстие (рис. 50) внутрь трубы подают из компрессора сжатый воздух. Подача воздуха регулируется краном. Для изоляции медных проводов пластифицированным поливинилхлоридом используют головку, изображенную на рис. 51.

Непосредственно по окончании работы экструдер очищают. Головку (см. прим. 3) снимают, разбирают и чистят

лопаткой и латунным стержнем. Затем включают на короткий период двигатель и выдавливают остатки материала.

Примечания. 1. Способ приготовления экструзионных материалов на основе поливинилхлорида и ацетата целлюлозы описан в опытах 68 и 84.

2. Постепенное повышение температуры по мере приближения к головке является необходимым условием проведения процесса. Материал, движущийся в цилиндре, нагревается постепенно, что облегчает его гомогенизацию и обеспечивает равномерный перепад давления в цилиндре.

3. При съеме головки пользуются рукавицами из асбестовой ткани.

Литература

1. Redfarn C. A., Allcott A., Experimental Plastics for Students, Iliffe, London, 1949, p. 60.
2. Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс, Госхимиздат, 1954.
3. Sandelowsky S., Bearbeitungswerkzeuge für Kunststoffe, O. Maier Verlag, Ravensburg, 1955, S. 53.

117. Вакуум-формование листов из непластифицированного поливинилхлорида

Исходный материал		Оборудование
Лист из поливинилхлорида толщиной 0,5—0,7 *мм* (см. прим. 1)	1 $м^2$	Лабораторная вакуум-формовочная машина (см. стр. 37) Сушильный шкаф на 250 °C с терморегулятором Форма (см. прим. 2)

Из листа поливинилхлорида вырезают кружки, диаметр которых соответствует диаметру углубления в зажимной раме. Вырезанные кружки помещают на 3 *мин* в сушильный шкаф с температурой 180 °C и одновременно включают вакуум-насос. Нагретую пленку быстро переносят из сушильного шкафа в машину и зажимают кольцом. Примерно через 1 *мин* вакуум выключают, снимают раму и извлекают отформованный лист.

При использовании формы (см. прим. 2) между ней и отшлифованной закраиной стакана помещается резиновое уплотнение (см. прим. 3).

Примечания. 1. Листы из поливинилхлорида, применяемые для вакуум-формования, выпускаются натурального цвета или окрашенными.

2. Форму легко изготовить из алюминия. В форме должны быть отверстия диаметром 0,5 *мм*; расстояние между отверстиями не должно превышать 2—3 *см*. Отверстия делают на углах, в местах углублений формы и на линии перехода боковых стенок в дно.

3. При формовании без формы получают чашечки. При изготовлении формы следует пользоваться следующими исходными данными: отношение высоты к диаметру составляет 1 : 3; угол наклона боковой стенки к основанию должен составлять не менее 98°; радиус кривизны (при переходе стенки в основание) — не меньше 2 *см*.

Более подробные сведения о вакуум-формовании листов можно найти в специальной литературе.

Литература

1. Сборник Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959 str. 269—276.
2. Dobraczyński A., Tworzywa, guma, lakiery, 4, 48 (1959).
3. Шрадер В., Обработка и сварка пластмасс, Профиздат, 1960.

118. Формование волокон и пленок

А. Формование волокон

Переработка натуральных и синтетических полимеров в волокна связана с комплексом физических и физико-химических процессов. Возможность формования волокон из полимеров определяется следующими условиями:

1) полимер должен плавиться или растворяться;

2) расплав или раствор полимера должен выдерживать значительную продольную деформацию при быстром приложении нагрузки, т. е. обладать прядомостью;

3) получаемые волокна должны иметь требуемые механические и другие свойства.

Этим условиям отвечают полимеры линейной структуры с молекулярным весом не менее 8000—10 000, которые обладают регулярным строением цепей и высокой энергией когезии. Типичными волокнообразующими полимерами являются сильно полярные кристаллические материалы, например полиамиды, полиэфиры и другие. Процесс получения волокон состоит из трех стадий: 1) приготовление прядильного раствора или расплава. 2) формование волокон, 3) механическая и термическая обработка волокон.

При формовании из расплава на первой стадии полимер переводят в вязкотекучее состояние (расплав, обладающий соответствующей текучестью). Для получения стабильного расплава необходимо, чтобы температура разложения полимера была значительно выше температуры плавления; в противном случае формование волокна из расплава невозможно. Полимеры, разлагающиеся при температурах более низких, чем температура

плавления (например, целлюлоза и полиакрилонитрил), перерабатывают в волокна из растворов.

Прядильные растворы или расплавы должны обладать хорошей способностью к формованию и, кроме того, легко переводиться из жидкого состояния в твердое. Для получения равномерного по толщине волокна необходимо использовать однородный прядильный раствор.

Формование заключается в продавливании прядильного раствора или расплава через фильеру; при этом струйки жидкости вытягиваются в тонкие волокна с одновременным превращением прядильного раствора в твердый полимер.

При формовании из расплава струйки расплава полимера застывают — полимер затвердевает; при формовании волокон из растворов растворитель удаляется путем испарения или отмывки в осадительной ванне.

На последней стадии производства волокно приобретает необходимые физические свойства. Химическая, механическая и термическая обработка полимера улучшают эксплуатационные свойства волокон. Важнейшей операцией механической обработки является вытяжка, обеспечивающая ориентацию макромолекул вдоль оси волокна, благодаря чему повышается упругость и разрывная прочность волокна.

Условия ориентации и степень вытяжки различны для волокон из разных полимеров. Термическая обработка (кипячение в воде, выдержка в атмосфере водяных паров или горячего воздуха) обеспечивает релаксацию внутренних напряжений в волокне, уменьшение усадки и улучшение эксплуатационных свойств.

В настоящее время в промышленности применяется три метода формования волокон:

1. Формование из расплава.
2. Формование из раствора мокрым способом.
3. Формование из раствора сухим способом.

Первый метод наиболее прост и экономичен; он пригоден для тех полимеров, которые дают стабильные текучие расплавы.

Схема получения волокон из расплава представлена на рис. 52. Полимер плавится на обогреваемой решетке; расплав с вязкостью порядка 1000 *пз* продавливают через фильеру с помощью шестеренчатого насосика в вертикально расположенную шахту, в которой струйки расплава вытягиваются и одновременно затвердевают. В результате получаются тонкие длинные волокна. Для охлаждения волокна чаще всего используют воздух с определенной температурой и влажностью. Волокно проходит несколько метров и наматывается на бобину или шпулю. Для этого метода характерна высокая скорость формования,

которая колеблется в пределах 200—3000 *м/мин* (обычно около 800 *м/мин*). При формовании непрерывного[1] волокна из фильеры выходит от 1 до 30 волокон; штапельного[2] — 50—200 волокон. Диаметр отверстий фильеры составляет 0,15—0,40 *мм*.

1) Филаментная нить подобна натуральному шелку. Она состоит из нескольких волокон.

2) Штапельное волокно напоминает шерсть или хлопок; оно состоит из волокон, разрезанных на отрезки (штапельки) длиной в несколько сантиметров.

Вытяжка волокна представляет собой отдельную операцию, проводимую на специальных машинах. Волокно проходит через барабаны или ролики, вращающиеся с различными окружными скоростями. Соотношение этих скоростей определяет степень вытяжки. Промывка волокна горячей водой или обработка водяным паром стабилизирует размеры и улучшает свойства волокон.

Рис. 52. Схема формования волокна из расплавленного полимера:

1—измельченный полимер; *2*—плавильная решетка; *3*—рубашка для обогрева; *4*—шестеренчатый насосик для дозирования расплава; *5*—фильера; *6*—шахта; *7*—диск для нанесения шлихты; *8*, *9*—вращающиеся барабаны; *10*—волокно; *11*—бобина; *12*—привод.

В табл. 14 приведены важнейшие виды волокон, формуемых из расплава.

Полимеры, характеризующиеся в расплавленном состоянии высокой вязкостью и малой скоростью релаксации, не могут перерабатываться в волокна описанным способом, так как они не выдерживают значительных деформаций и большой скорости приложения нагрузки при формовании волокон из расплава. Такие полимеры (высокомолекулярный полиэтилен, полистирол, поливинилиденхлорид) выдавливаются через фильеры с большими отверстиями с помощью экструдера с последующей вытяжкой. Этот метод используют для изготовления относительно толстых волокон.

Формование из раствора мокрым способом применяют в том случае, если полимер не дает стабильных текучих расплавов. При формовании из раствора используют тщательно отфильтрованные и обезвоздушенные 10—30%-ные растворы полимеров. Раствор с вязкостью порядка 100—500 *пз* подается при комнатной или повышенной температуре с помощью шестеренчатого насосика через фильеру в осадительную ванну. В ванне находится жидкость, в которой полимер нерастворим. Жидкость смеши-

ТАБЛИЦА 14

Волокна, формуемые из расплава полимеров

Полимер	Молекулярный вес	Исходное сырье для поликонденсации	Температура, °С		Условия вытяжки	
			плавления полимера	формования	температура °С	степень вытяжки
Найлон 6	10 000—15 000	Капролактам	215	250—275	20—35	3—6
Найлон 6,6	10 000—15 000	Адипиновая кислота и гексаметилендиамин	264	281—285	20—25	3—6
Найлон 11	10 000—15 000	ω-Аминоундекановая кислота	186	220—230	20—25	3—6
Перлон U	13 000—15 000	Гексаметилендиизоцианат и 1,4-бутандиол	184	200—210	20—25	3—6
Полиэтилентерефталат	8 000—12 000	Диметилтерефталат и этиленгликоль	254	280—290	40—100	3—5

вается с растворителем, входящим в состав прядильного раствора. В результате этого происходит высаживание полимера. В некоторых случаях (например, при формовании вискозных волокон) осаждению полимера в ванне сопутствуют химические процессы (регенерация). Волокна подвергаются вытяжке и наматываются на бобину (рис. 53). Формование волокон из раствора мокрым способом характеризуется малой скоростью (10—130 *м/мин*, чаще всего 30—70 *м/мин*). Скорость формования ограничена главным образом гидравлическим сопротивлением в ванне; в случае формования из расплава трение волокна о воздух не играет существенной роли. В процессе формования жидкость в ванне постоянно циркулирует и регенерируется.

При формовании волокон мокрым способом применяют фильеры из материалов, стойких к действию прядильного раствора и осадительной ванны, например из сплавов благородных металлов (золота, платины). Так как растворы имеют более низкую вязкость, чем расплавы, отверстия фильер для формования из раствора делают меньшими — 0,05—0,15 *мм*. Количество отверстий в фильерах составляет при производстве филаментной нити 20—100, штапельного волокна — 400—12 000.

Вытяжку волокон, полученных мокрым способом, проводят чаще всего непосредственно после формования путем перемотки волокон с бобины на шпулю, вращающуюся с большей окружной скоростью. Дальнейшая обработка (промывка для

удаления остатков растворителя, термическая обработка и сушка) производится непосредственно после вытяжки непрерывным способом или на бобинах.

В некоторых случаях применяют химическую обработку с целью модификации свойств волокна. Примерами такой модификации являются обработка волокна из поливинилового спирта растворами формальдегида для придания нерастворимости, омыление ацетатных групп (волокно фортизан) для повышения прочности и химической стойкости и частичный гидролиз полиакрилонитрила с целью улучшения окрашиваемости волокон.

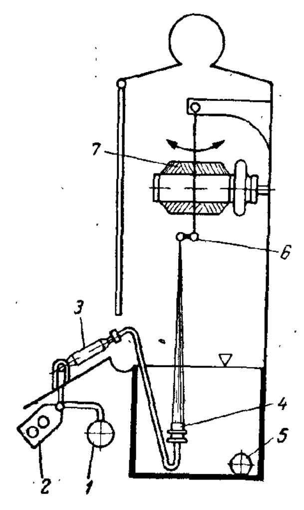


Рис. 53. Схема формования волокна из раствора мокрым способом:

1—ввод прядильного раствора; 2—дозирующий насосик; 3—свечевой фильтр; 4—фильера; 5—ввод осадителя; 6—нитеводитель; 7—бобина.

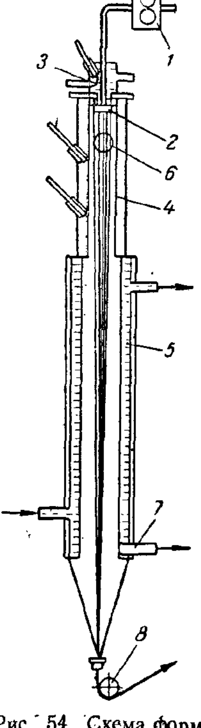


Рис. 54. Схема формования волокна из раствора сухим способом:

1—насосик, дозирующий подачу прядильного раствора; 2—фильера; 3—термостатируемый теплоноситель; 4—прядильная камера; 5—рубашка для обогрева; 6—ввод воздуха; 7—отвод воздуха, насыщенного парами растворителя; 8—выход волокна.

В табл. 15 приведены важнейшие виды волокон, формуемых из растворов мокрым способом.

Формование волокон из раствора сухим способом применяют в том случае, когда полимеры растворяются в летучих растворителях, образуя концентрированные прядильные растворы.

ТАБЛИЦА 15

Волокна, формуемые из растворов мокрым способом

Полимер	Растворитель	Осадительная ванна		Условия вытяжки
		состав	температура °С	
Ксантогенат целлюлозы	Водный раствор NaOH	Водный раствор H_2SO_4 (одна или две ванны)	40—50	Непосредственно после формования во 2-й ванне или не производится
Целлюлоза	Медно-аммиачный раствор	1-я ванна: вода; 2-я ванна: водный раствор H_2SO_4	35 25	Не производится —
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	90% глицерина +10% воды	120	В пластифицирующей ванне при 165 °С
Поливиниловый спирт	Вода	30%-ный водный раствор $(NH_4)_2SO_4$	40—50	Сухим способом при 210—220 °С
Хлорированный поливинилхлорид	Ацетон	Вода	25—30	Непосредственно после формования в ванне
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом или акрилонитрилом	»	»	30	То же

Этот метод проще и экономичнее мокрого формования, однако имеет значительно более ограниченную область применения.

Схема процесса формования волокна сухим способом приведена на рис. 54.

Отфильтрованный и обезвоздушенный прядильный раствор 20—45%-ной концентрации с вязкостью 30—1000 *пз* подается с помощью шестеренчатого насосика через фильеру в вертикальную шахту, где струйки раствора встречаются с потоком горячего воздуха. На участке длиной в несколько метров происходит практически полное испарение растворителя. Воздушный поток, выходящий из камеры, направляется в регенерационную систему, где абсорбируются или конденсируются пары растворителя.

Растворитель, используемый для приготовления прядильного раствора, должен иметь как можно более низкую температуру кипения и малую теплоту испарения. Так как удаление растворителя путем испарения происходит медленнее, чем при высаж-

дении полимера в коагуляционной ванне, возникает опасность склеивания волокон между собой и забивания фильеры. Во избежание этого при сухом формовании используют фильеры с отверстиями диаметром 0,15—0,40 *мм*, расположенными на значительном расстоянии одно от другого. Количество одновременно формуемых волокон из одной фильеры не превышает 50—100. Описываемый метод применяется в основном при изготовлении филаментной нити. Скорость формования несколько ниже, чем из расплава, и колеблется в пределах 200—900 *м/мин* (чаще всего 200—400 *м/мин*).

Вытяжку волокна, получаемого сухим способом, производят непосредственно после формования или отдельной операцией, как в случае формования из расплава. Дополнительная обработка волокна заключается в отмывке остатков растворителя и сушке.

В табл. 16 приведены важнейшие виды волокон, формуемых из раствора сухим способом.

ТАБЛИЦА 16

Волокна, формуемые из растворов сухим способом

Полимер	Растворитель	Температура, °С		Условия вытяжки
		в фильере	в шахте	
Ацетат целлюлозы	Ацетон	56—59	60—95	Непосредственно после прядения; 1,5—3
Поливинилхлорид	50% ацетона +50% CS_2	70	125	В водной ванне при 97,5 °С; 4—1
Хлорированный поливинилхлорид	Ацетон	75	130	Непосредственно после прядения; 3—4
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	130	400	В глицериновой ванне при 165 °С; 6—15
Поливиниловый спирт	Вода	100	100—120	В атмосфере горячего воздуха при 215—220 °С

Б. Формование пленок

Методы изготовления пленок имеют много общего с описанными выше методами формования волокон. Основное различие заключается в форме применяемых фильер и скорости формования.

Формование пленки из расплавленного полимера может производиться путем раздува (рис. 55). Расплавленный полимер

продавливается через кольцевой зазор, приобретая форму трубки (рукава), внутрь которой под постоянным давлением подается инертный газ. При этом рукав раздувается, пленка становится более тонкой, охлаждается и затвердевает. Образовавшаяся пленка в виде рукава проходит между двумя гуммированными валками и наматывается на барабан. Этот метод аналогичен методу формования волокон из расплава и применяется для переработки тех же полимеров.

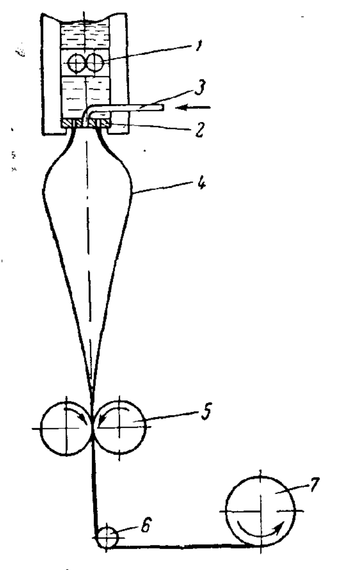


Рис. 55. Схема формования пленки из расплава полимера методом раздува:

1—насосик, дозирующий расплавленный полимер; 2—кольцевая фильера; 3—ввод инертного газа; 4—раздутая пленка; 5—гуммированные валки; 6—направляющий ролик; 7—барабан для намотки пленки.

Другой метод формования пленок из расплава заключается в том, что расплавленный полимер отливают на охлаждаемый барабан в виде тонкой пленки, которая после затвердевания снимается и подвергается вытяжке. Так же как и при формовании волокон из полимеров, обладающих в расплавленном состоянии слишком высокой вязкостью, для переработки таких полимеров в пленки используют экструзию в комбинации с вытяжкой. Пластический материал выдавливается экструдером в виде трубы и растягивается на плоской расширяющейся плите («гребенке»). Полученный рулон пленки разрезают и наматывают на барабан.

Пленки, полученные из расплава поливом или экструзией, отличаются наличием внутренних напряжений и оптической анизотропией. Эти дефекты недопустимы в кинопленке, поэтому последнюю получают литьем из раствора, что обеспечивает полную изотропность продукта.

Формование пленок из растворов может производиться различными методами. Аналогично мокрому прядению волокна пленки могут быть получены осаждением полимера в коагуляционной ванне.

Прядильный раствор продавливается под давлением через фильеру с зазором шириной около 0,01 *мм* и длиной 0,5—2,0 *м*

в коагуляционную ванну (рис. 56). Образовавшаяся в ванне пленка проходит через систему барабанов, где подвергается обработке (промывка, сушка и т. д.).

Разновидностью мокрого способа формования пленок является отливка пленок из растворов на валке, вращающемся в коагуляционной ванне; при этом формование пленки происходит на поверхности валка.

Из растворов полимеров в летучих растворителях пленки получают так называемым сухим способом, без применения осадителей. Раствор полимера, содержащий наряду с летучим

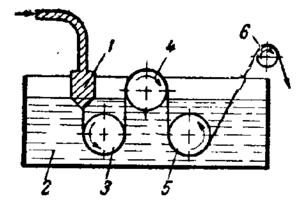


Рис. 56. Схема формоваиин пленки из раствора мокрым способом:

1—трубопровод с фильерой дли подачи раствора; 2—коагуляциоииая ванна; 3, 4, 5, 6—иаправляющие и вытяжиые ролики.

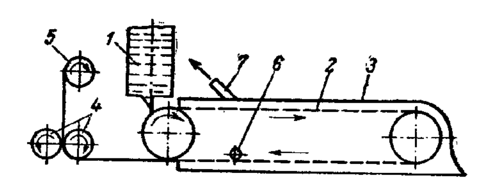


Рис. 57. Схема формования пленкн из раствора отливкой:

1—ваниа с раствором; 2—медная леита—транспортер с зеркальной поверхностью; 3—камера; 4, 5—система валков; 6—ввод горячего воздуха; 7—отвод паров.

растворителем труднолетучие пластификаторы, вытекает через узкую щель питателя на поверхность полированного валка или на ленту со специальным покрытием, имеющим зеркальную поверхность (рис. 57). Валок или лента движутся в камере, в которой происходит испарение растворителя и образование пленки. Описанный метод применяется в настоящее время при производстве кинопленки из ацетата целлюлозы.

Пленки могут быть также получены путем вальцевания. Этот метод применим для полимеров, из которых нельзя приготовить текучий расплав или раствор, но которые проявляют слабую пластичность при повышенных температурах. К полимеру или смеси полимеров добавляют пластификаторы (содержание их в смеси может достигать 60 вес.%), красители, пигменты, антиоксиданты и другие компоненты. Композицию пропускают через систему обогреваемых вальцов, получая однородную пленку требуемой толщины. Этот метод используют для изготовления сравнительно толстых пленок из поливинилхлорида, каучука и т. д.

В табл. 17 приведены важнейшие типы пленок из природных и синтетических полимеров.

ТАБЛИЦА 17

Методы формования пленок из различных полимеров

Полимер	Метод формования пленок
Полиамиды, полиэфиры	1) Выдувание из расплава. 2) Полив из расплава
Полиэтилен	1) Экструзия. 2) Выдуваиие из расплава. 3) Полив из расплава
Полистирол	1) Экструзия. 2) Выдувание из расплава. 3) Полив из расплава
Каучук	Вальцевание
Полиизобутилен	Вальцевание (в смеси с другими полимерами)
Поливинилхлорид	Вальцевание пластифицированного полимера
Хлорированный поливинилхлорид	Полив «сухим способом» из растворов в ацетоие или метиленхлориде
Целлюлоза	1) Полив «мокрым способом» из растворов вискозы в кислотиую ванну 2) Полив «мокрым способом» раствора в реактиве Швейцера в ванну с 5%-иым водиым раствором NaOH
Нитрат целлюлозы	Полив «сухим способом» из растворов в смеси спирта и эфира
Ацетат целлюлозы (54—55% ацетатных групп)	Полив «сухим способом» из растворов в смеси ацетона и спирта
Триацетат целлюлозы (60—62,5% ацетатных групп)	Полив «сухим способом» из растворов в смеси метиленхлорида и алифатического спирта

Литература

1. Boryniec A., Technologia włókien sztucznych, PWT, Warszawa, 1956.
2. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Издатинлит, 1957.
3. Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956.
4. Pummerer R., Chemische Textilfasern, Filme und Folien, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1953.
5. Роговин З. А., Химия и технология искусственных волокон, Гизлегпром, 1957.
6. Stoy A., Novotny A., Nova syntheticka vlakna, SNTL, Praha, 1953.

119. Формование полиакрилонитрильного волокна из раствора в глицериновую ванну

Исходные материалы

Полиакрилонитрил с относительной вязкостью (см. прим. 1) 1,45—1,55	37,5 г
Диметилформамид	212,5 г
Глицерин	7,5 кг
Азот из баллона	

Аппаратура

Банка с притертой пробкой	емк. 500 мл
Лабораторное оборудование для формования (см. прим. 2) мокрым способом	
Щипцы тигельиые	

А. Приготовление прядильного раствора

В банку емкостью 500 *мл* с притертой пробкой (см. прим. 3) вливают 212,5 *г* чистого свежеперегнанного диметилформамида и всыпают при перемешивании 37,5 *г* сухого полиакрилонитрила с относительной вязкостью 1,45—1,55. Содержимое банки встряхивают до получения однородной массы, после чего нагревают в сушильном шкафу до 80 °С. При помещении банки в сушильный шкаф пробка должна быть приоткрыта и только после выравнивания температуры шкафа и содержимого банки ее закрывают. Содержимое банки встряхивают время от времени и нагревают до 80 °С до получения однородного прозрачного раствора, имеющего цвет и консистенцию меда.

Вязкость раствора должна составлять 100—200 *пз* при 80 °С (см. прим. 4).

Б. Формование

Прядильный раствор, нагретый до 60—80 °С, загружают в котелок для прядения и нагревают при атмосферном давлении до 100 °С в течение 1 *ч* при открытой крышке. Котелок соединяется с удлинителем, снабженным фильерой с 10—20 отверстиями. Фильеру в оправке защищают двумя слоями фильтровальной ткани. Во время нагревания котелка осадительную ванну наполняют раствором 90 вес. ч. глицерина (в пересчете на 100%-ный глицерин) и 10 вес. ч. воды (до уровня 50 *мм* от верхнего края). Ванну (см. прим. 5) подогревают до 120 °С. По достижении 120 °С и окончании удаления воздуха из раствора в котелке котелок вместе с удлинителем и фильерой опускают так, чтобы фильера находилась на расстоянии 50 *мм* выше уровня осадительной ванны. Крышку котелка соединяют резиновым шлангом с азотным баллоном, снабженным редуктором, и вводят в котелок азот под давлением 1—2 *ат*. Когда из фильеры начинает вытекать раствор, котелок вместе с удлинителем опускают до погружения фильеры в раствор (см. прим. 6). Осажденный вблизи фильеры полимер захватывают щипцами, прокладывают под рамку и закрепляют на барабане, регулируя скорость его вращения соответственно с требуемой толщиной волокна и количеством выдавливаемого раствора. Количество раствора, выдавливаемого через фильеру, зависит от давления в котелке.

На барабан наматывается желтоватое полиакрилонитрильное волокно, которое после дополнительного 6—12-кратного растягивания в горячем глицерине при 160—170 °С становится эластичным и значительно увеличивает свою прочность. Волокно не плавится, но размягчается и разлагается при 200 °С. Не растворяется в большинстве органических растворителей и обладает стойкостью к действию разбавленных кислот и щелочей.

Примечания. 1. Относительную вязкость определяют при 25 °С и концентрации полиакрилонитрила 2 *г/л* диметилформамида. Молекулярный вес не приводится, так как различные способы его расчета по вязкости не дают однозначных результатов.

2. См. оборудование для прядения волокна из расплава.

3. Диметилформамид является хорошим растворителем для большинства полимеров, поэтому применение резиновых или полихлорвиниловых пробок и соединений недопустимо.

4. Вязкость прядильного раствора определяют при 80 °С в вискозиметре Хепплера или методом падающего шарика в приборе, приспособленном для расплавленных полиамидов[1].

5. Ввиду возможности ожогов горячим глицерином работу необходимо проводить в защитных перчатках.

6. Погружение фильеры еще до выхода прядильного раствора из всех отверстий вызывает осаждение полимера внутри удлинителя и необходимость замены фильеры.

Другие методы формования волокна из полиакрилонитрила

Полиакрилонитрил является неплавким и нерастворимым в простых органических растворителях полимером. Формование полиакрилонитрильного волокна ведут исключительно из растворов как мокрым, так и сухим методами. В качестве растворителя самое широкое распространение нашел диметилформамид[2], хотя запатентовано много других веществ в качестве растворителей для приготовления прядильных растворов. Применяют концентрированные водные растворы неорганических солей типа $LiBr$, $ZnCl_2$, $KCNS$[3,4], циклопарафины, нитрометан и многие другие. В мокром методе в качестве осадительной ванны многие другие. В мокром методе в качестве осадительной ванны чаще всего используют глицерин[3,4,6], а в настоящее время также 30—50%-ные водные растворы диметилформамида. Запатентованы также различные многоатомные спирты, углеводороды, растворы солей и др.

Формование полиакрилонитрильного волокна сухим методом проводят чаще всего из растворов в диметилформамиде в камеру, нагретую до 400 °С и выше[7,8].

Литература

1. Пакшвер А. Б., Конкин А. А., Кукин Г. Н., Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлегпром, 1957, стр. 301.
2. Rein H., Angew. Chemie, 61, 209 (1949).
3. Пат. США 2426719.

4. Англ. пат. 583939.
5. Пат. США 2515206.
6. Пат. США 2555300.
7. Sherman I. V., Text. World, 97 (3), 101, 215 (1947).
8. Пат. США 2404714.

120. Формование полиамидного волокна из расплава

Исходные материалы		Аппаратура
Найлон 6 в виде гранул (см. прим. 1)	150 *г*	Лабораторное оборудование для формования волокна (см. прим. 2) из расплава
Азот или двуокись углерода из баллона		

Навеску 150 *г* полиамидных гранул (см. прим. 1) сушат при 80 °С при 3—6 *мм рт. ст.* в течение 8 *ч*. Высушенный полимер загружают в котелок аппаратуры для формования, закрывают тщательно крышку, заглушают отверстие в днище котелка и пропускают струю сухого инертного газа, не содержащего кислорода (азота или двуокиси углерода). Котелок нагревают до 275 °С и по достижении этой температуры заканчивают пропускание азота и соединяют штуцер на крышке с промывной склянкой (гидравлический затвор), поддерживая в котелке температуру 275 °С в течение 1 *ч* для окончательного удаления газов из расплава. Одновременно вместо заглушки в днище устанавливают фильеру с одним отверстием диаметром 1 *мм*, отключают склянку и вводят в котелок азот под давлением 1—2 *ат*. На расстоянии 2—3 *м* снизу котелка помещают барабан и наматывают падающее волокно, регулируя скорость намотки и количество массы (давление в котелке) соответственно требуемой толщине волокна. Толстое волокно и жилку можно получать, собирая падающее волокно на пол без наматывания на барабан («гравитационное прядение»).

Получают бесцветное, блестящее эластичное волокно, которое растягивают на холоду в 3—5 раз. Волокно плавится при температуре 215 °С, растворяется в концентрированной серной, муравьиной и ледяной уксусной кислотах, а также в фенолах и крезолах. При температуре ниже 120 °С волокно растворяется в безводном гликоле и глицерине.

Примечания. 1. Относительная вязкость при 25 °С раствора полимера в 95,6%-ной серной кислоте (концентрация 10 *г/л*) составляет 2,3—2,4.
2. См. «Оборудование для формования волокна из расплава и раствора».

Другие методы формования полиамидного волокна

Полиамидное волокно формуют только из расплава. В начале развития производства этого волокна применяли ленточный метод[1], который заключался в введении узкой ленты или профилированного прутка в головку, нагретую выше температуры плавления полимера, где полимер расплавлялся. Расплав под влиянием давления непрерывно поступающей ленты полимера продавливался через фильтр и фильеру, и волокно затвердевало и охлаждалось на воздухе.

В настоящее время применяют метод, разработанный Гравсом[2]. Полимер в виде гранул расплавляется на решетке, нагретой до 290—300 °С, оттуда стекает в нагретый блок, снабженный шестеренчатыми насосиками, которые дозируют расплавленный полимер и подают его на фильеру.

В последнее время применяется метод непосредственного прядения. Полимер получают в виде расплава непрерывной поликонденсацией капролактама. Массу подают в коллектор и с помощью шестеренчатых насосиков — в фильеры[3].

Подробные сведения по получению полиамидов и формованию волокна приведены в монографиях Кларе[4], а также Хопффа, Мюллера и Венгера[5].

Литература

1. Klare H., Faserforsch. u. Textilt., 2, 131 (1951).
2. Graves H., ам. пат. США 2253176.
3. Ringel H., Referat wygłoszony na II Międzynarodowej Konferencji Przemysłu Włókien Sztucznych, Łódź, 1958.
4. Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956.
5. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, Госхимиздат, 1958.

121. Формование пленки из раствора триацетата целлюлозы отливкой

Исходные материалы		Аппаратура	
Триацетат целлюлозы (см. прим. 1)	20 *г*	Банка с притертой пробкой	емк. 500 *мл*
Дихлорметан, ч.	250 *г*	Плитка стеклянная	20×20 *см*
Бутанол, ч.	28 *г*	Сушилка электрическая с терморегулятором	
Трифенилфосфат	5 *г*		
Дибутилфталат	1 *г*		

А. Приготовление раствора

В банку емкостью 500 *мл* помещают 20 *г* триацетата целлюлозы и заливают 28 *г* бутанола, перемешивая палочкой так, чтобы весь полимер увлажнился бутанолом (см. прим. 2). Затем медленно при встряхивании вливают 250 *г* дихлорметана, 5 *г* трифенилфосфата и 1 *г* дибутилфталата. Банку тщательно закрывают притертой пробкой, интенсивно встряхивают и оставляют при комнатной температуре на 4—6 *ч* до полного растворения. Раствор должен быть совершенно прозрачным и однородным и не содержать нерастворенных частиц.

Б. Отливание пленки

Стеклянную пластинку тщательно обезжиривают раствором соды или щелочи, промывают водой и сушат. Раствор триацетата целлюлозы выливают на плитку, распределяя его по всей поверхности. Плитку помещают в сушилку, нагретую до 60 °С, и сушат до тех пор, пока края пленки не станут отставать от стекла (2 *ч*). Получают бесцветную, прозрачную и негорючую пленку толщиной 10—50 *мк* (см. прим. 3).

Примечания. 1. Триацетат целлюлозы со степенью полимеризации 300—400, содержащий 60,0—62,5% отщепляющейся уксусной кислоты.

2. Смачивание полимера бутиловым спиртом предотвращает слипание при добавлении дихлорметана, которое затрудняет растворение.

3. Более тонкие пленки можно получить из разбавленных растворов триацетата целлюлозы. Более толстые пленки формуют из концентрированных растворов, однако в этом случае их необходимо отливать в камерах, содержащих пары растворителя, которые препятствуют слишком быстрому высыханию пленки.

Другие методы получения

Самым распространенным методом формования пленки из триацетата целлюлозы является отливание сухим способом из растворов в смеси 90% дихлорметана и 10% спирта C_1—C_4. Этот метод с различными изменениями описан в патентах[1,2]. В патентах описаны отливки пленки из растворов триацетата целлюлозы в дихлорметане в спиртовые ванны при низких температурах[3] и непосредственное формование пленки из реакционной смеси — триацетата целлюлозы в 95%-ных водных растворах уксусной кислоты[4].

Литература

1. Фр. пат. 889290.
2. Герм. пат. 741551.
3. Швейц. пат. 175036.
4. Англ. пат. 461592; 461593.

122. Сварка пленок током высокой частоты

Исходные материалы	Аппаратура
Пленка из пластифицированного поливинилхлорида толщиной 0,2—0,5 *мм*	Аппарат для сварки мощностью 100 *вт* (см. прим. 1).

Аппарат для сварки током высокой частоты мощностью 100 *вт* позволяет сваривать пленку толщиной 0,2—0,8 *мм*, длиной 100 *мм*. Шов шириной 1,5 *мм* может быть прямым или иметь любую конфигурацию в зависимости от применяемого электрода (см. прим. 2). Сварка сопровождается иногда обрезкой пленки с помощью специального электрода, который показан в разрезе на рис. 58 (см. прим. 3).

Перед включением аппарата в сеть к подвижному рычагу привинчивают электрод, проверяют заземление (см. прим. 4) и на нижней плитке электрода помещают клеенчатую или резиновую подкладку. По истечении 3 *мин* с момента включения аппарата (время, необходимое для разогрева катодной лампы) между электродами зажимают свернутый пополам кусок пленки и включают ножной педалью анодный ток генератора, одновременно наблюдая отклонение миллиамперметра. Если ток меньше 120—140 *ма*, надо настроить контур электродов на частоту генератора. Для этого в гнезда, помещенные на движущемся электроде, вставляют вместо соединяющей их накоротко проволоки одну из трех прилагаемых к генератору катушек и опять включают аппарат. Устанавливают, которая из катушек вызывает максимальное отклонение стрелки прибора, и приступают к работе. Максимальный допустимый мгновенный анодный ток для лампы типа ОТ100 (триод) составляет 190 *ма*, для лампы OS 70/1750 (пентод) 170 *ма*. Педаль, включающую анодный ток, нельзя прижимать более 5 *сек*, так как может выйти из строя лампа генератора. Если время включения и время зажима порядка 2—3 *сек* при включенном генераторе недостаточны для получения прочного шва, надо применять или более короткий электрод, или исправить настройку.

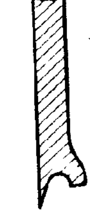


Рис. 58. Разрез электрода.

Примечания. 1. Электрическая схема аппарата для сварки мощностью 100 *вт* показана на рис. 59. Самовозбуждающийся генератор с электронной лампой типа ОТ100 генерирует колебания с частотой около 60 *Мгц*. Токи высокой частоты подводятся по кабелю к плитке подставки и движущемуся электроду, образующему пластины конденсатора, между которыми при сварке помещают пленку.

2. Сварка током высокой частоты является одним из лучших методов соединения пленок из термопластов, которые имеют достаточно большую величину тангенса угла диэлектрических потерь (поливинилхлорид, поливинилиден-

хлорид, полиакрилаты, полиамиды, полиуретаны). Материал, помещенный в электромагнитном поле между холодными электродами, нагревается «изнутри», оплавляется и при нажиме прочно соединяется.

Можно сваривать также пленки из неполярных материалов (полиэтилен). В этом случае электроды обертывают пленкой из достаточно термостойкого материала, обладающего большой величиной тангенса угла диэлектрических потерь (политетрафторэтилен).

3. В качестве изоляционной прокладки применяют в этом случае бакелитовую бумагу толщиной 0,3—0,5 *мм*.

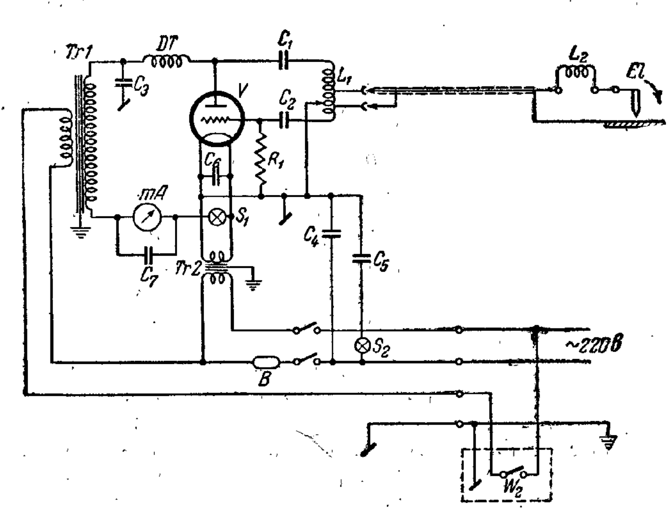


Рис. 59. Схема высокочастотного сварочного аппарата:

V—электронная лампа OT100; $Tr1$—трансформатор 220/1500 *в*, 600 *вт*; $Tr2$—трансформатор 220/10 *в*, 40 *вт*; *ма*—миллиамперметр 500 *ма*; L_1—катушка анодного контура; L_2—катушка настройки электродов; El—электроды; R_1—сопротивление 4 *ком*, 12 *вт*; C_1, C_2—конденсаторы 50 *пф*, 3 *кв*, керамические; C_3—1500 *пф*, 3 *кв*, слюдяной; C_4, C_5=10 *пф*, 500 *в*, слюдяные; C_6, C_7—5 *пф*, 500 *в*; B—предохранитель 3*а*, S_1—контрольная лампочка 12 *вт*, 0,3 *а*; S_2—неоновая лампа 220 *в*.

4. Лампа генератора питается переменным током 50 *гц* с напряжением 1000 *в*, поэтому аппарат необходимо тщательно заземлить. Зажим на коробке аппарата соединяют медной плетеной проволокой диаметром 1—1,5 *мм* с ближайшей водопроводной трубой или со специально подготовленным и проверенным заземлением.

Другие методы

Тонкие термопластичные пленки можно сваривать с помощью специального электропаяльника, заканчивающегося роликом. Швы в этом случае не имеют такой механической прочности, как полученные описанным выше методом.

Литература

1. Haim G., Zade H. P., Welding of Plastics, Crosby Leckwood, London, 1947, p. 97.
2. Franta I., Grundel F., Polichlorek winylu (перевод с чешского), PWT, Warszawa, 1955, str. 264.
3. Instrukcja obsługi zgrzewarki typu ZDK 01-C, Zakłady Wytwórcze Urządzeń Elektronowych w Warszawie, 1957.

123. Сварка жесткого поливинилхлорида (винипласта)

Исходные материалы		Аппаратура
Винипластовый лист толщиной 4 *мм* . .	500×1000 *мм*	Сварочный пистолет
Сварочный пруток диаметром	2 *мм*	Компрессор до 2 *ат*
Сварочный пруток . .	диам. 3 *мм*	Автотрансформатор
		Ножовка
		Напильник

А. Подготовка плит для сварки

Из винипластовой плиты ножовкой (см. прим. 1) вырезают следующие элементы:

один квадратный лист размером 500×500 *мм*;

четыре прямоугольных листа размером 500×125 *мм*.

Затем короткие стороны прямоугольных листов спиливают напильником (см. прим. 2) с внутренней стороны под углом 45° и с внешней под углом 30° (рис. 60) и одну из длинных сторон только с внешней стороны под углом 30°. Под тем же углом надо спилить все бока квадратной плиты.

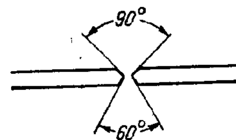


Рис. 60. Подготовка листов винипласта для сварки.

Б. Сварка

Для сварки используют сварочный пистолет, обеспечивающий нагревание воздуха у выхода до 250—300 °C. Лучше всего температуру контролировать термопарой (см. прим. 3). По достижении 280 °C обогревают конец сварочного прутка диаметром 2 *мм* и место стыка свариваемых поверхностей с внешней стороны (см. прим. 4). Как только пруток и свариваемая по-

верхность приобретает пластическое состояние (см. прим. 5), прижимают пруток к месту стыка так, чтобы свободный конец прутка имел длину 15 *мм*. Передвигая пруток вдоль стыка и одновременно разогревая свариваемые поверхности, заполняют весь стык расплавом полимера; при этом пруток слегка прижимают к поверхностям. Оставшуюся часть прутка отрезают, оставляя небольшой выступ. Шов охлаждают струей холодного воздуха и удаляют «пережженные» места. Затем точно так же накладывают на тот же шов еще два прутка диаметром 3 *мм*. После охлаждения отрезают концы прутков, выступающих за лист, горячим ножом. Затем приваривают противоположную стенку. Чтобы во время сварки эта стенка не покоробилась, после наложения первого шва следует закрепить обе стенки с помощью винипластовых трубок с надрезами глубиной 4 *мм* на расстоянии 500 *мм*. Приварив все стенки к днищу, надо таким же образом сварить стенки между собой с внешней стороны. Для упрочнения швов накладывают изнутри по одному шву, применяя пруток диаметром 2 *мм*.

Примечания. 1. Можно применять ножовку или столярную пилу.
2. Применяют также скобки.
3. Обыкновенные ртутные термометры показывают температуру ниже истинной температуры иногда даже на десятки градусов. Существует еще быстрый, но примитивный метод контроля температуры. Папироса, поднесенная непосредственно к выходу сварочного пистолета по направлению его оси при 250—300 °С, начинает дымить по истечении 6—7 *сек*.
4. При приваривании стенок ко дну необходима помощь другого работающего.
5. Перегрев наступает тогда, когда в обогреваемой сфере появляются пузырьки или углубления, и пластмасса темнеет. Перегретое место соскабливают, зачищают и повторно наносят шов.

Другие методы

Подробности описанного выше метода и другие методы сварки винипласта приводят Шрадер[1], Закшевский и Зелинский[2], Франта и Грундель[3], а также Гейм и Зейд[4].

Литература

1. Schrader W., Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1958.
2. Zakrzewski L., Zieliński W., Winidur, PWT, Warszawa, 1956.
3. Franta J., Grundel F., Polichlorek winylu, PWT, Warszawa, 1955.
4. Haim G., Zade H. P., Welding of Plastics, Crosby Lockwood and Son Ltd., London, 1947.

124. Футеровка пленкой из жесткого поливинилхлорида

Исходные материалы

Металлический сборник диаметром 500 *мм*, высотой 800 *мм*	
Пленка из жесткого поливинилхлорида толщиной 0,8 *мм*	2 *м*²
Клей для винипласта ПЦД-15 (перхлорвиниловый концентрат в ДХЭ, 15%-ный)	2,5 *кг*
Клей для винипласта ПЦД-20 (перхлорвиниловый концентрат в ацетоне, 20%-ный)	1,0 *кг*
Дихлорэтан	0,5 *л*

Аппаратура

Стальная щетка	
Круглая кисточка	
Ножницы	
Напильник	
Газовая горелка (большая)	
Термометр до 150 °С	
Индуктор	20—30 *кв*
Омметр	
Цикля	

А. Подготовка сборника

1. Очистка поверхности сборника

Внутреннюю поверхность сборника, предназначенную для футеровки, чистят стальной щеткой до получения чистой, но по возможности шероховатой (см. прим. 1) поверхности. С очищенной поверхности тщательно удаляют пыль мягкой щеткой (см. прим. 2), затем очищают поверхность тряпкой, смоченной растворителем, например дихлорэтаном.

2. Смазывание клеем поверхности сборника

Свежеочищенную (см. прим. 3) поверхность сборника покрывают первым слоем клея ПЦД-15 круглой кистью диаметром 5 *см* и длиной волоса 4 *см*. Клей надо наложить тщательно, без пузырей (см. прим. 4) и одинаковой толщины по всей поверхности. Этот слой должен просохнуть за 1—2 *ч* (см. прим. 5). По истечении этого времени приступают к нанесению второго слоя клея, который сохнет 1 *ч*, затем наносят третий слой. В зависимости от температуры, при которой наносят третий слой, сушка должна продолжаться 15—24 *ч*.

3. Подготовка пленки

Из пленки жесткого поливинилхлорида вырезают два круга диаметром 600 и 150 *мм* и четыре прямоугольника размерами 750×392 *мм*. Затем больший круг разрезают на четыре части и боковые кромки всех разрезанных листов спиливают под уг-

лом 22—23°. Приготовленные листы тщательно очищают от механических загрязнений и протирают хлопчатобумажной тряпочкой, смоченной дихлорэтаном. Поверхность пленки покрывают однократно тонким слоем клея ПЦА-20 (см. прим. 6). Покрытую пленку сушат на открытом воздухе около 24 *ч*. Этот процесс должен проводиться одновременно с сушкой третьего клеевого слоя сборника.

Б. Футеровка сборника

Днище сборника и боковую стенку разделяют мелом с внешней стороны на поля, соответствующие размерам подготовленных листов пленки. Затем часть днища сборника нагревают с внешней стороны пламенем газовой горелки (см. прим. 7) до 130°C. Нагревание продолжают до момента изменения окраски слоя в молочно-серый цвет. Появление коричневой окраски является признаком разложения слоя (см. прим. 8). Клеевой слой молочно-серого цвета покрывают пленкой так, чтобы обклеить одновременно боковую стенку до высоты 50 *мм*, прижимая ее к нагретой части сборника тканевым или фетровым тампоном. Таким же образом покрывают остальную часть днища и боковую стенку (см. прим. 9), соединяя отдельные листы встык (рис. 61,*a*). Между двумя листами оставляют расстояние в 1 *мм* (рис. 61,*a*), сваривают горячим воздухом с помощью сварочного прутка диаметром 2 *мм* (рис. 61,*b*), обрабатывают выступающую часть прутка (рис. 61,*c*) с помощью цикли и исследуют на герметичность. По окончании испытания на герметичность на все соединения накладывают добавочный шов из полоски винипластовой пленки шириной 10—15 *мм* (см. рис. 61,*d*) и в центре днища круг диаметром 150 *мм* (см. рис. 61,*e*). После этого сборник повторно подвергают испытанию на герметичность.

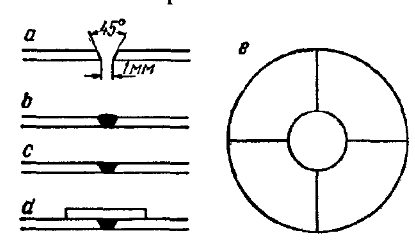


Рис. 61. Способ сварки пленок из винипласта.

В. Контроль герметичности

Герметичность проверяют с помощью индукционной катушки напряжением 20—30 *кв*. Один полюс катушки присоединяют к металлической части сборника, другой, снабженный медным электродом, насаженным на изоляционной ручке, постепенно передвигают по всей поверхности футеровки. В случае существования малейшей неплотности происходит искровой разряд.

Для проверки общей герметичности футеровки применяют омметр. Сборник наполняют водой с небольшим количеством соли. Один полюс омметра погружают в воду, другой присоединяют к металлической части сборника. В случае неплотности сопротивление падает до тысяч или сотен омов. Герметичный сборник имеет сопротивление порядка миллионов омов.

Примечания. 1. Очистку можно производить с помощью пескоструйного аппарата стальными опилками (2—4 *мм*) и кварцевым песком (зерна 3—5 *мм*). Оптимальное давление воздуха 4—5 *ат*.

2. Можно применять пылесос.

3. Ввиду быстрой коррозии металла первый слой клея надо наложить сразу же после окончания очистки.

4. Для того чтобы футеровка не имела пузырей, кисть после каждого погружения в клей следует отжимать о край сосуда.

5. Во время просыхания отдельных клеевых слоев они должны быть защищены от случайных загрязнений.

6. Пленка жесткого поливинилхлорида под влиянием растворителя, содержащегося в клее, становится хрупкой, поэтому надо разрезать листы до покрытия клеем. Приготовление и свойства клея ПЦА-20 приведены в инструкции «Слеивание винипласта»[6].

7. Можно применять водородное пламя или сварочную горелку.

8. Перегретые места надо зачистить до металла, после чего повторно нанести три слоя клея.

9. Футеровку боковой стенки начинают снизу вверх.

Другие методы

Подробности описанного метода и другие методы футеровки пленкой из жесткого поливинилхлорида приводятся в работах Шрадера[1], Закшевского и Зелинского[2], Франта и Г935нделя[3], Гаевского[4], а также в инструкции Министерства химической промышленности[5,6].

Литература

1. Schrader W., Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1958.
2. Zakrzewski L., Zieliński W., Winidur, PWT, Warszawa, 1956.
3. Franta J., Grundel F., Polichlorek winylu, PWT, Warszawa, 1955.
4. Gajewski A., Tworzywa, Biuletyn ITS, 3, 42 (1958).
5. Instalowanie rurociągów winidurowych i wyklejanie zbiorników metalowych winidurem, Ministerstwo Przem. Chem., Warszawa, 1957.
6. Wytyczne dla konstruktorów i instruktorów urządzeń z twardego, PCW, Min Przem. Chem., Katowice.

125. Пламенное напыление поливинилхлоридной пасты

Исходные материалы

Поливинилхлорид К 50	1500 *г*
Трикрезилфосфат, техн.	1500 *г*
Мочевина	60 *г*
Ацетилен из баллона	
Стальной лист толщиной 2 *мм*	0,5 $м^2$
Клей из винипласта ПЦ-2	100 *г*

Аппаратура

Смеситель Вернера—Пфлейдерера . . . . . емк. 5 *л*
Краскотерка лабораторная
Приспособление для пламенного напыления (см. стр. 38)
Компрессор до 5 *ат*

А. Приготовление поливинилхлоридной пасты

В смеситель Вернера-Пфлейдерера емкостью 5 *л* помещают 1,5 *кг* поливинилхлорида, добавляют 60 *г* мочевины, включают смеситель и в течение 30 *мин* добавляют порциями по 300 *г* трикрезилфосфат (всего 1500 *г*). Полученную пасту перемешивают еще 30 *мин*. Пасту из смесителя трижды пропускают через краскотерку (см. прим. 1). Готовую пасту оставляют на 24 *ч* при комнатной температуре для вызревания.

Б. Напыление (см. прим. 2)

Очищенный стальной лист покрывают клеем ПЦ-2 и оставляют на 1 *ч* для высыхания. Лист, подготовленный таким образом, можно подвергнуть пламенному напылению поливинилхлоридной пастой.

Приготовленную пасту помещают в сборник аппарата. К горелке подводят и зажигают ацетилен, устанавливают давление 1—1,2 *ат*, включают компрессор, поддерживая в сборнике давление воздуха 3 *ат*.

Давление воздуха, распыляющего пасту, должно быть 1,5 *ат*. Нажимая на спуск пистолета, вводят пасту в трубопроводы так, чтобы она показалась в сопле. Поступление воздуха регулируют при работающем пистолете, направляя пистолет на кусок листа из отходов.

Напыление проводят, равномерно передвигая пистолет сначала в одном направлении, потом перпендикулярно к предыдущему и так далее. Лист покрывают четырехкратно, получая слой толщиной 2 *мм*. При выключении пистолета поступают следующим образом: прекращают подачу ацетилена, закрывают кран на трубопроводе, подводящем пасту, перекрывают доступ воздуха к пистолету и к сборнику. Пистолет после употребления тщательно чистят в соответствии с инструкцией.

Примечания. 1. Во время растирания пасты необходимо следить за температурой валков, так как при перегреве паста может желатинизироваться. Температура валков не должна превышать 60 °С.

2. Пламенное напыление находит все более широкое применение для предохранения от коррозии оборудования и аппаратуры как металлической, так бетонной и деревянной. Чаще всего используют поливинилхлорид в виде порошка и пасты, полиамиды, тиоколы и полиэтилен.

Другие методы

Пламенное напыление поливинилхлоридной пасты — один из методов получения пластмассовых покрытий. Разновидностью напыления поливинилхлоридной пасты является пламенное напыление поливинилхлорида.

Литература

1. Kowalski Z., Nowe metody wytwarzania powłok z tworzyw sztucznych, Nowa Technika, Zeszyt 28, PWT, Warszawa, 1960.
2. Gajewski A., Płomieniowe natryskiwanie pasty PCW, Tworzywa, 3, 45—47 (1958).
3. Сборник Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 353—358.

126. Контактное формование

Исходный материал

Полиэфирная смола типа полималь 100
Паста ХЦХ*
Кобальтовый активатор
Стеклоткань
Пигмент
Целлофановая пленка

Аппаратура

Металлическая, деревянная или гипсовая форма
Резиновый мешок с обратным клапаном
Компрессор
Фарфоровая или деревянная лопатка
Кисточка или маленькая щетка

* Перекись циклогексанона.

В подготовленную предварительно металлическую, деревянную или гипсовую форму (см. прим. 1) укладывают равномерно по всей поверхности стеклоткань толщиной 2—3 *мм* (см. прим. 2). В стакане или эмалированной посуде взвешивают соответствующее количество полиэфирной смолы (см. прим. 3, 4). На каждые 100 *г* смолы добавляют 1—2 *г* пасты ХЦХ (см. прим. 5) и после тщательного перемешивания лопаткой до исчезновения помутнения, добавляют 0,1—0,5 *г* кобальтового ускорителя (см. прим. 6). Далее на слой стеклоткани выливают такое количество смолы, чтобы полностью смочить ею волокно. Затем, ударяя кисточкой или щеткой, удаляют пузырьки воздуха и равномерно распределяют смолу. Укладывают следующий слой стеклоткани, заливают смолу

и повторяют обработку кисточкой. На каждые 100 *г* стеклоткани требуется 65—70 *г* смолы. После получения достаточной толщины поверхность покрывают целлофановой пленкой и прижимают ее рукой или валиком для удаления воздуха (см. прим. 7). На пленку накладывают резиновый мешок, подобранный по размеру изделия, и полоской полотна или зажимами прикрепляют его к форме. Через обратный затвор в мешок вводят воздух из компрессора или стального баллона так, чтобы давление было 1—1,5 *ат*. Смола отверждается по истечении 20—30 *мин* с момента добавления инициатора и ускорителя (см. прим. 8). Процесс формования считают законченным через 3—4 *ч*. Из мешка удаляют воздух, снимают полоску ткани и осторожно вынимают деталь из формы. Обработка изделия заключается в удалении пленки, обрезке неровных краев и полировке поверхности наждачной бумагой разной зернистости, а затем полировочной пастой.

Примечания. 1. Металлические и деревянные формы могут применяться многократно. Для изготовления небольших количеств изделий при комнатной температуре используют более дешевые гипсовые формы, армированные проволокой или деревянными планками и бинтом. Техника изготовления форм похожа в этом случае на наложение гипса на сломанные конечности. Готовые гипсовые или деревянные формы шлифуют наждачной бумагой, лакируют раствором шеллака в этиловом спирте и покрывают слоем твердого воска, который наносят и на металлические формы. Хорошие результаты получают при применении силиконового масла. В качестве изоляционного слоя, препятствующего адгезии смолы к форме, можно вместо воска применить поливиниловый спирт. Водный раствор поливинилового спирта наносят тонким слоем из пистолета или пульверизатора. После испарения воды на поверхности формы остается тонкая пленка полимера.

2. Стеклоткань получают из специального малощелочного стекла. Для придания стеклу сходства со смолой стеклоткань пропитывается соответствующей силиконовой аппретурой или органическими солями хрома. Такие аппретуры известны под торговыми марками: воляи, горан, виорктеи и др.

3. Смола полималь 100—стабилизированный 70%-ный раствор смешанного пропиленгликолевого полиэфира малеиновой и фталевой кислот в стироле. Смолу необходимо хранить в прохладном месте в темноте. При комнатной температуре ее «жизнеспособность» сохраняется до 3 месяцев.

4. Если нужно получить цветное изделие, смолу перед добавлением инициатора и ускорителя растирают в ступке с соответствующим пигментом (титановыми белилами, ультрамарином, желтым хромовым или кадмиевым, железным суриком, хромовым зеленым и другими). Некоторые пигменты и красители затрудняют полимеризацию, потому всегда следует проводить предварительное испытание[3].

5. Паста ХЦХ—взвесь гидроперекиси циклогексанона в дибутилфталате. Для инициирования полимеризации полиэфирных смол применяют также перекиси бензоила (отверждение при 100—130 °С) и метилэтилкетона[4].

6. Чаще всего применяют нафтенат кобальта (см. препарат 33) в виде 10%-ного раствора в лаковом бензине.

7. Пленка целлофановая, поливинилхлоридная или из поливинилового спирта делает поверхность гладкой и препятствует проникновению воздуха, тормозящего полимеризацию.

8. Желатинизированная смола не может применяться для формования. Всю смолу, смешанную с инициатором и ускорителем, необходимо переработать в течение 20—30 *мин*. Посуду из-под смолы моют сразу же после употребления ацетоном или этилацетатом. После желатинизации смола нерастворима.

Другие методы

Описанный ручной способ контактного формования применяется в промышленности исключительно в случае получения небольшого количества деталей больших габаритов (образцы, модели) или сложной конфигурации. Другие методы подробно описаны в монографиях Соннеборна[1] и Бейера[2].

Литература

1. Sonneborn R. H., Fiberglass reinforced plastics, Reinhold Publ., New York, 1956.
2. Beyer W., Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Hanser Verlag, Berlin, 1955.
3. Garda Cz., Kacprzak F., Barwienie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 40.
4. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B., Organic Peroxydes. Interscience Publ., New York, 1954.

127. Склеивание пластмасс

Исходные материалы

Склеивание полистирола

Отливки или полистирольная плитка
Полистирол гранулированный
Бензол или трихлорэтилен

Склеивание полиамидов

Отливка или полиамидная плитка
Соляная кислота, 15%-ная

Склеивание полиметилметакрилата

Отливка или полиметилметакрилатная плитка
Полимерный метилметакрилат
Ацетон
Хлороформ
Метилметакрилат—свежеперегнанный мономер
Перекись бензоила
Хлорированный поливинилхлорид
Трихлорэтан

Склеивание ацетата целлюлозы

Отливка или плитка из ацетата целлюлозы
Уксусная кислота, 40%-ная

Аппаратура

Струбцины (зажимы) разных размеров

А. Подготовка склеиваемой поверхности

Подготовка склеиваемой поверхности заключается в тщательной подгонке склеиваемых деталей (см. прим. 1), в обработке поверхности наждачной бумагой и, если необходимо, в удалении с поверхности жира (см. прим. 2).

Б. Подготовка клея

Подготовка клея сводится к растворению смолы в растворителе или к смешению клея с отвердителем.

В. Склеивание

На склеиваемые поверхности с помощью кисти наносят клей. Затем соединяют склеиваемые поверхности друг с другом и для лучшего прилегания зажимают их в зажимы (см. прим. 3). При применении клеев с растворителями после нанесения клея необходимо подождать несколько минут до тех пор, пока клеевой слой не приобретет клейкости вследствие испарения большей части растворителя (см. прим. 4).

Г. Склеивание полистирола

Приготавливают 10%-ный раствор гранулированного полистирола в бензоле или трихлорэтане, соответствующий по цвету склеиваемым поверхностям. Наносят клей кисточкой на склеиваемые поверхности и оставляют до высыхания в течение около 0,5 *ч*. Затем повторно наносят тонкий слой клея, аккуратно соединяют и склеиваемые места зажимают в зажимы на 2 *ч* при комнатной температуре. После снятия зажима оставляют до следующего дня без нагрузки.

Д. Склеивание полиамидов

Приготавливают 10%-ный раствор полиамида в 15%-ной соляной кислоте. Методика работы такая же, как и при склеивании полистирола. Время схватывания около 10 *ч*.

Е. Склеивание полиметилметакрилата

Для склеивания полиметилметакрилата внахлестку приготавливают 5%-ный раствор полиметилметакрилата в ацетоне с небольшими добавками хлороформа (ацетон : хлороформ 10 : 1). Клей наносят на склеиваемую поверхность, после соединения зажимают в зажимы и оставляют до следующего дня при комнатной температуре.

Для склеивания полиметилметакрилата внахлестку можно также применять клей, приготовленный из 3%-ного раствора полиметилметакрилата в мономере метилметакрилата. После добавления 1% перекиси бензоила клей наносят на склеиваемые поверхности. Зажатые изделия помещают в сушилку при 80 °С до следующего дня.

Для склеивания полиметилметакрилата встык можно рекомендовать клей, приготовленный в виде 10%-ного раствора хлорированного поливинилхлорида в трихлорэтане. Под склеиваемые плитки подкладывают бумагу, склеиваемые поверхности приближают друг к другу на расстояние около 0,5 *мм* и заливают между ними клей. По истечении 2 *мин* соединяют и зажимают склеиваемые поверхности, а затем оставляют до следующего дня при комнатной температуре.

Ж. Склеивание ацетата целлюлозы

Для склеивания ацетата целлюлозы готовят клей в виде 10%-ного раствора ацетата целлюлозы в 40%-ной уксусной кислоте. Методика работы такая же, как и при склеивании полистирола.

Примечания. 1. При склеивании поврежденных изделий из пластмасс подгонка частей необязательна. При склеивании специальных изделий склеиваемые поверхности должны быть аккуратно подогнаны. После вырезания пробы с помощью ножовки или на строгальном станке склеиваемые поверхности выравнивают бархатным напильником.

2. Поверхность очищают от жира с помощью растворителей (этиловый спирт, бензин, ацетон). Растворитель не должен растворять обрабатываемую смолу.

3. Склеиваемые поверхности зажимают зажимами, нагружают грузом или выдерживают под прессом. Нагрузка зависит от состояния склеиваемой поверхности и составляет около 1 *кгс/см*^{2}.

4. Наносить растворы клея непосредственно после нанесения клея не рекомендуется, так как это ослабляет клеевой шов и затрудняет его гомогенизацию. Более прочный шов получается тогда, когда склеиваемые поверхности достаточно набухли в растворителе и когда сам слой клея содержит его в небольшом количестве. В этом случае слой обладает большой адгезией.

Можно рекомендовать двукратное нанесение клея. После нанесения клея оставляют склеиваемые поверхности до полного удаления растворителя, повторно наносят клей и через некоторое время соединяют поверхности.

Литература

1. Сборник Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 317—337.

128. Окрашивание пластмасс

Все способы окрашивания пластмасс можно свести к крашению в массе и поверхностному крашению. При крашении в массе краситель вводят в смолу при ее получении или переработке. Сформованное изделие содержит краситель, равномерно распределенный по всей массе.

Поверхностное окрашивание заключается в погружении готового изделия в ванну, содержащую краситель в виде раствора в воде или растворителе, а иногда в виде взвеси тонкодисперсного красителя в воде. После выдерживания в ванне в течение определенного времени при определенной температуре изделие окрашивается (фактически окрашивается только относительно тонкий слой). Для окрашивания смол применяют: растворимые в смолах органические красители, пигменты и органические лаки, пигменты неорганические[1]. При применении пластмасс для производства предметов народного потребления и элементов украшений помещений особые требования предъявляются к их окраске. Проблема эта очень обширна не только с технической (взаимосоотношение составных частей, термостойкость и устойчивость в данной среде, светостойкость, отсутствие миграции), но и с эстетической точки зрения (интенсивность окраски и разнообразие тонов). В США существует коллекция около 10 000 эталонов окрасок для полистирола.

Ниже приведены примеры красителей, дающих в смеси с белилами основные цвета:

Цвет	Краситель	Количество %	Количество белил %
Черный	Нигрозин спирторастворимый	1	—
Красный	Лаковый красный С	1	10
	Железный сурик	3	5
Зеленый	Кислотный голубой О	0,25—0,5	5 (от всей композиции)
	Пигмент желтый светопрочный	0,75—0,5	То же
Коричневый	Пигмент красный Ж	0,1	—

При окрашивании пластмасс рекомендуется следующая методика работы.

При применении растворимого красителя перед введением в продукт его необходимо растворить в возможно малом количестве растворителя или сырья. Например, при крашении литьевой фенольной смолы в массе краситель растворяют в феноле или глицерине, в случае окраски полистирола или полиметилметакрилата в массе краситель растворяют в мономере. Пигменты перед введением в смолу тщательно перемешивают в ступке, сначала с небольшим количеством смолы, затем постепенно разбавляют и только после этого прибавляют к основной массе продукта.

При крашении твердых полимеров смолу с красителем тщательно растирают в ступке или в случае больших количеств — в смесителе.

А. Окрашивание феноло-формальдегидных прессматериалов

Феноло-формальдегидные прессматериалы окрашивают в массе, добавляя красители или пигменты во время приготовления смеси вместе с наполнителем и другими добавками.

Литьевые феноло-формальдегидные смолы можно окрашивать в массе и поверхностно, применяя в обоих случаях указанные ниже красители. Для окраски в массе краситель вводится в количестве 0,01—0,005%. В качестве растворителей применяют этиловый спирт или глицерин.

Красители для окрашивания в массе:

Цвет	Краситель
Желтый	Пигмент желтый светопрочный
Красный	Родамин С
Зеленый	Малахитовый зеленый кристаллический
Серый и черный	Нигрозин водорастворимый

При поверхностном окрашивании для удаления жира поверхность изделия обрабатывают этиловым спиртом, погружают в ванну при комнатной температуре, нагревают до 45—50 °С и выдерживают 30 *мин*. Концентрация красителя 1—4 *г/л*.

Красители для поверхностного окрашивания:

Цвет	Краситель
Желтый	Аурамин
Красный	Родамин С
Зеленый	Малахитовый зеленый кристаллический

Б. Окрашивание мочевино- и меламино-формальдегидных прессматериалов

Эти прессматериалы окрашивают аналогично фенольным. Применяют следующие красители:

Цвет	Краситель или пигмент	Количество %
Белый	Титановые белила (двуокись титана)	0,1—1
Желтый	Пигмент желтый светопрочный	0,02
Оранжевый	Пигмент оранжевый Ж	0,04
Красный	Пигмент алый 2С	0,04
Голубой	Пигмент голубой фталоцианиновый	0,005

В. Окрашивание полиэфирных смол

Окраску литьевых смол и смол для слоистых пластиков проводят до введения отвердителей и ускорителей. Ввиду того что красители могут вызвать существенные изменения процесса отверждения полиэфирных смол, необходимо предварительно провести пробное отверждение в присутствии красителя.

Для окрашивания полиэфирных смол чаще всего применяют жирорастворимые красители (суданы), растворимые в смоле (вводятся в количестве около 0,1%):

Цвет	Краситель
Оранжевый	Жирорастворимый оранжевый
Красный	Жирорастворимый красный С

Рекомендуется добавлять двуокись титана.

Г. Окрашивание полиэтилена

Самым простым способом является окраска полиэтилена так называемым сухим методом. Метод заключается в перемешивании гранул пластмассы с цветным пигментом в смесителе. Гомогенизация достигается при формовании прессматериала или в машине при переработке.

Для окрашивания полиэтилена применяют следующие пигменты:

Цвет	Название
Желтый	Кадмиевый желтый
Оранжевый	Кадмиевый оранжевый
Красный	Кадмиевый красный
Зеленый	Хромовые зеленые
Коричневый	Железоокисные пигменты
Серый и черный	Сажа

Д. Окрашивание полистирола

Окраску полистирола проводят так же, как полиэтилена, применяя те же пигменты. Можно применять также жирорастворимые красители.

Е. Окрашивание поливинилхлорида

Для окраски поливинилхлорида* применяют польские пластоловые красители, западногерманские PV—Farbstoffe и швейцарские Irgaplastfarbstoffe. Краситель вводится в количестве 0,2%.

Ж. Окрашивание полиамидов

Поверхностную окраску полиамидов проводят в красильной ванне, причем в случае кислотных красителей добавляют кислоту, при применении прямых красителей, окраску производят без нее. Изделия из полиамида предварительно выдерживают в течение 15 *мин*, при 40 °С в ванне, содержащей 1 *мл* концентрированной аммиачной воды и 2 *г* мыла в 1 *л* воды.

Цвет	Прямой краситель	Кислотный краситель
Желтый	Прямой желтый светопрочный	Тартразин
Красный	Прямой красный светопрочный 2С	Кислотный красный 2Ж
Голубой	Прямой бирюзовый светопрочный	Кислотный голубой О

Более обширные сведения по окрашиванию пластмасс можно найти в монографии Гарды и Кацпшака[2].

Литература

1. Сборник Analiza produktów organicznych, PWT, Warszawa, 1958.
2. Garda Cz., Kacprzak F., Barwienie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1958.
3. Сборник, Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1959, str. 360—376.

* Из отечественного ассортимента могут быть рекомендованы миграционно-устойчивые и светостойкие пигменты.—*Прим. ред.*

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

АНАЛИЗ СЫРЬЯ

1. Анализ стирола $C_6H_5—CH=CH_2$

Мол. вес. 104,1; $d_4^{20}=0,9074$; темп. пл. —33 °С; темп. кип. 145,2 °С при 760 *мм рт. ст.*; 44,6 °С при 20 *мм рт. ст.* (рис. 62); $n_D^{20}=1,5439$

Стирол представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет жидкость с характерным запахом, напоминающим запах гиацинтов. Стирол нерастворим в воде; растворим в метиловом и этиловом спиртах, эфире, ацетоне и сероуглероде; легко воспламеняется; на свету и при нагревании легко полимеризуется. Ингибируется гидрохиноном или чаще *трет*-бутилпирокатехином.

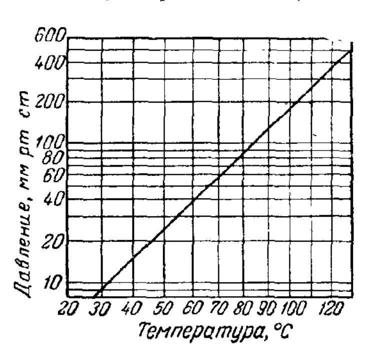


Рис. 62. Зависимость температуры кипения стирола от давления.

Стирол необходимо хранить в холодильнике в посуде из темного стекла.

Качественное определение

1. Проба стирола, нагретая в запаянной ампуле до 200 °С, превращается через несколько часов в стекловидную твердую массу.

2. Капля стирола при энергичном встряхивании обесцвечивает бромную воду.

Очистка стирола

Стирол является продуктом высокой степени чистоты (обычно 99,5%). В качестве примесей в стироле присутствуют этилбензол, следы воды, альдегидов и ингибитора. При длительном хранении в пробе стирола могут появиться небольшие количества перекисей и полимера. Ввиду того что примеси даже в минимальных количествах сильно влияют на процесс

полимеризации и свойства полимера, непосредственно перед употреблением стирол следует очистить от них.

Технический стирол встряхивают (не очень сильно) в делительной воронке дважды с 5%-ным водным раствором кислого сернистокислого натрия, дважды с 8%-ным раствором едкого натра и затем с дистиллированной водой до нейтральной реакции. При слишком энергичном встряхивании образуются труднорастворимые эмульсии. Стирол и растворы применяют в соотношении 4 : 1. Промытый стирол сушат безводным сульфатом магния (около 5 *г* на 100 *мл*) и после 2—3 *ч* разгоняют при пониженном давлении. Для разгонки применяют стеклянные приборы на шлифах, тщательно вымытые (хромовой смесью, водопроводной водой и дистиллированной водой) и высушенные горячим воздухом. Разгонку следует проводить возможно быстрее, с дефлегматором длиной не более 50—60 *см*, при низкой температуре и 20 *мм рт. ст.* Колбу надо нагревать на водяной или воздушной бане при температуре не выше 90 °С. Потери при разгонке уменьшают пропусканием через рубашку холодильника холодной воды (ниже 10 °С) и охлаждением приемника льдом. Для предохранения вакуум-насоса от попадания паров стирола помещают между ним и приемником грубку с гранулированным активированным углем.

Мутную головную фракцию собирают отдельно. Фракцию стирола собирают при 44—46 °С и 20 *мм рт. ст.* При разгонке больших количеств стирола, свыше 300 *мл*, или при разгонке на ректификационных колоннах эффективностью выше чем 10 теоретических тарелок, где общее время нагревания превышает 1 *ч*, необходимо добавлять небольшие количества ингибитора (около 5 *мг/моль*), лучше всего 2,4-дихлор-6-нитрофенола или тринитрофенола (пикриновая кислота)[1].

Не рекомендуется употреблять обычные ингибиторы, применяемые при хранении (гидрохинон и *трет*-бутилпирокатехин), так как образовавшиеся летучие хиноны могут попадать с парами в приемник и загрязнять стирол.

Растворенные в мономере газы, которые выделяются при блочной полимеризации в виде пузырей, удаляют, нагревая стирол при атмосферном давлении с обратным холодильником. Лучшим способом является многократное замораживание пробы в смеси сухого льда с хлороформом и плавление при пониженном давлении.

Количественное определение

В табл. 18 приведены различные методы количественного анализа стирола.

ТАБЛИЦА 18

Различные методы количественного анализа стирола

Метод	Содержание стирола в пробе %	Примечания
Определение температуры замерзания	95—100	Очень точный метод. Следы воды и полимера не влияют на точность анализа
Определение показателя преломления	90—100	Метод достаточно точный, если проба не содержит других примесей, например этилбензола. Неверные результаты в присутствии полимера
Бромометрическое титрование	<95	Метод достаточно точный если примеси и другие составляющие в смеси не реагируют с бромом. Результаты несколько завышены вследствие побочных реакций замещения
Осаждение нитрозопроизводного	<30	Метод пригоден для анализа стирола в смеси с ненасыщенными углеводородами, которые не дают кристаллические осадки с N_2O_3
Осаждение ртутного производного	<98	Метод очень точный, реакции замещения не протекают. Ацетиленовые производные не мешают, так как реакцию проводят в кислой среде

Определение чистоты стирола по температуре замерзания

Определение проводят с помощью специального термометра, рассчитанного на измерение в определенном интервале температуры[2] (от —30 до —32 °С). При отсутствии такого термометра можно пользоваться обычным проверенным лабораторным термометром со шкалой от —20 до —40 °С с делениями, равными 0,1 °С. Для увеличения точности показания отсчитываются через увеличительное стекло.

Прибор для определения температуры замерзания состоит из сосуда Дьюара с широким тубусом. Пробка, которой закрывается сосуд Дьюра, имеет два отверстия — среднее для двух пробирок, вставленных друг в друга (диаметром 25 *мм*, длиной 150 *мм* и диаметром 15 *мм*, длиной 160 *мм*), и боковое для вспомогательного термометра (до —50 °С), измеряющего температуру охлаждающей смеси.

Сосуд Дьюара наполняют наполовину смесью ацетона и четыреххлористого углерода в соотношении 1 : 1. Пробу стирола в количестве 2—6 *мг* помещают в меньшую пробирку и закрывают пробкой с точным термометром и спиральной стальной мешалкой. После помещения пробирок в сосуд Дьюара туда вносят сухой лед так, чтобы температура смеси находилась в пределах от —40 до —42 °С. Затем выжидают пока температура в пробирке установится на 0,5 °С ниже температуры замерзания и энергичным перемешиванием вызывают кристаллизацию стирола. В течение 2—3 *мин* температура повышается за счет теплоты кристаллизации. Максимальную температуру, полученную при кристаллизации, считают температурой замерзания пробы. Измерение повторяют не менее 3 раз и рассчитывают среднюю температуру.

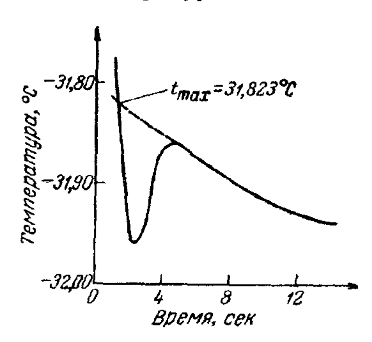


Рис. 63. Кривая температуры замерзания пробы, содержащей 97,05% стирола.

На рис. 63 показано изменение температуры при исследовании. Отмечена максимальная температура, полученная при кристаллизации.

Содержание стирола (в %) рассчитывают по формуле

$$x = 100 + 2{,}47\,(t + 30{,}63)$$

где t — средняя температура замерзания.

Описание криометра с электромагнитной мешалкой приводит Пайль[3]. Метод двойного измерения температуры замерзания описали Масси и Чейней[4].

Определение чистоты стирола по показателю преломления

Измерение показателя преломления производят на рефрактометре Аббе при 25,0 °С с ультратермостатом. Среднюю величину рассчитывают из нескольких показаний, а содержание стирола в пробе определяют по табл. 19[5].

Бромометрическое определение стирола[6]

Навеску около 2 *г* исследуемого стирола взвешивают в запаянной ампуле. Ампулу помещают в коническую колбу с притертой пробкой, приливают 10 *мл* хлороформа, охлаждают

ТАБЛИЦА 19

Показатели преломления смесей стирола с этилбензолом

Содержание стирола %	n_D^{25}	Содержание стирола %	n_D^{25}
90,0	1,5385	96,7	1,5421
90,5	1,5388	96,8	1,5422
91,0	1,5390	96,9	1,5422
91,5	1,5393	97,0	1,5423
92,0	1,5396	97,1	1,5423
92,5	1,5398	97,2	1,5424
93,0	1,5401	97,3	1,5424
93,5	1,5404	97,4	1,5425
94,0	1,5406	97,5	1,5425
94,1	1,5407	97,6	1,5426
94,2	1,5408	97,7	1,5426
94,3	1,5408	97,8	1,5427
94,4	1,5409	97,9	1,5427
94,5	1,5409	98,0	1,5428
94,6	1,5410	98,1	1,5429
94,7	1,5410	98,2	1,5429
94,8	1,5411	98,3	1,5430
94,9	1,5411	98,4	1,5430
95,0	1,5412	98,5	1,5431
95,1	1,5412	98,6	1,5431
95,2	1,5413	98,7	1,5432
95,3	1,5414	98,8	1,5432
95,4	1,5414	98,9	1,5433
95,5	1,5415	99,0	1,5433
95,6	1,5415	99,1	1,5434
95,7	1,5416	99,2	1,5435
95,8	1,5416	99,3	1,5435
95,9	1,5417	99,4	1,5436
96,0	1,5417	99,5	1,5436
96,1	1,5418	99,6	1,5437
96,2	1,5418	99,7	1,5437
96,3	1,5419	99,8	1,5438
96,4	1,5419	99,9	1,5438
96,5	1,5420	100,0	1,5439
96,6	1,5421		

на водяной бане со льдом и разбивают стеклянной палочкой. Затем, постоянно охлаждая колбу, приливают по каплям из бюретки 0,5 н. раствор брома в хлороформе до тех пор, пока смесь не перестанет обесцвечиваться. После добавления 25% избытка брома колбу оставляют в ледяной бане, встряхивая ее время от времени. По истечении 5 *мин* добавляют 2 *г* иодистого калия и через 2 *мин* титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. При титровании колбу энергично встряхивают.

Параллельно определяют титр раствора брома в хлороформе. Для этого к 5 *мл* раствора добавляют 2 *г* иодистого калия и через несколько минут титруют 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Раствор брома вследствие летучести обоих составляющих должен ежедневно проверяться.

Титр раствора брома:

$$T_{Br} = \frac{v_{Na_2S_2O_3}\, T_{Na_2S_2O_3}}{v_{Br}}$$

где $T_{Na_2S_2O_3}$ — титр раствора тиосульфата натрия;
$T_{Na_2S_2O_3}$ — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, *мл*;
v_{Br} — объем раствора брома в хлороформе, *мл*.

Содержание стирола *x* (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{72{,}07\,(T_{Br}\, v'_{Br} - T_{Na_2S_2O_3}\, v'_{Na_2S_2O_3})}{a}$$

где T_{Br} — титр раствора брома;
$v_{Na_2S_2O_3}$ — титр раствора тиосульфата натрия;
v_{Br} — объем раствора брома, *мл*;
$v'_{Na_2S_2O_3}$ — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка брома, *мл*;
a — навеска стирола, *г*.

Определение стирола в виде нитрозопроизводного[7]

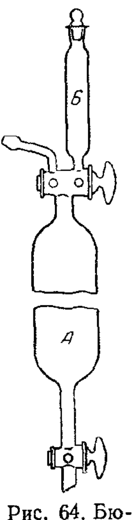


Рис. 64. Бюретка для осаждения нитрозопроизводного стирола.

В воронку *А*, показанную на рис. 64, помещают 10 *мл* насыщенного раствора азотистокислого натрия (72 *г* в 84 *мл* воды). Исследуемую пробу стирола разбавляют в мерной колбе лигроином (промытым серной кислотой, темп. кип. 120—150 °C) так, чтобы раствор содержал меньше 1% стирола.

В воронке создают вакуум и из бюретки *Б* вводят 25 *мл* раствора стирола в лигроине. Бюретку промывают несколько раз лигроином и затем заполняют разбавленной серной кислотой (1 объем концентрированной H_2SO_4 на 4 объема воды). Давление в воронке *А* уменьшают до 150 *мм рт. ст.* и вводят серную кислоту порциями по 0,5 *мл* при непрерывном встряхивании.

Кислоту добавляют до тех пор, пока давление в воронке не повысится настолько, что поступление раствора из бюретки *Б* становится невозможным. Тогда повторно включают вакуум и опять добавляют кислоту, пока прибавление 1 *мл* кислоты не перестанет вызывать повышения давления. Аппарат все время охлаждают извне водой. Выделяющийся N_2O_3 реагирует со стиролом и нитрозопроизводное выпадает в осадок.

Содержимое аппарата отсасывают под вакуумом на взвешенном шоттовском фильтре № 3. Осадок промывают четырехкратно водой по 5—10 *мл*, трехкратно петролейным эфиром с темп. кип. 35—63 °С по 5 *мл* и трехкратно 95%-ным спиртом по 3 *мл*. При промывке осадок перемешивают стеклянной палочкой. Нитрозопроизводное высушивают в вакуум-эксикаторе, наполненным хлористым кальцием, и взвешивают.

Примечание. Осадок образуется, вероятно, по реакции

$$C_6H_5-CH=CH_2 + N_2O_3 \longrightarrow C_6H_5-\underset{\substack{|\\NO}}{CH}-CH_2-NO_2$$

Структура этого соединения недостаточно изучена, и расчетный коэффициент установлен эмпирически.

Определение чистоты стирола дилатометрическим методом

Дилатометр, изображенный на рис. 65, состоит из сосуда объемом около 10 *мл* с пробкой и капилляром длиной 20 *см*, внутренним диаметром около 1 *мм* с вытравленными делениями через 1 *мм*. Пробка дилатометра имеет удлиненную форму и выступы для закрепления пружинками или резинкой.

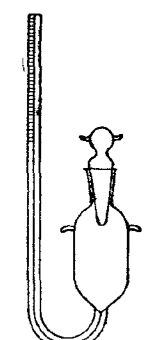


Рис. 65. Дилатометр.

Сосуд дилатометра заполняют исследуемым стиролом и закрывают пробкой так, чтобы избыток жидкости вытекал через капилляр. Закрепляют пробку пружинками и помещают дилатометр в ультратермостат при 70±0,1 °С. В течение 5 *мин* жидкость расширяется и вытекает по капилляру. Ее собирают фильтровальной бумагой. Сразу после установления температуры включают и измеряют время до того момента, когда мениск жидкости в капилляре начнет равномерно опускаться. Это время является мерой содержания примесей. Чем больше примесей, тем больше индукционный период.

Дилатометрический метод применяется для сравнительного определения чистоты проб с содержанием стирола выше 99,5%.

С помощью дилатометра, снабженного капилляром с внутренним диаметром 2—3 *мм*, можно исследовать реакцию полимеризации количественно во времени. Описание методики и аппаратуры для автоматической записи уровня мениска дано в монографии[9].

Литература

1. Frank R. L., Adams C. E., J. Am. Chem. Soc., 68, 908 (1946).
2. Boundy R. H., Boyer R. F., Styrene, Reinhold Co., New York, 1952, p. 132.
3. Pajl J., Chem. prům., 4, 271 (1954).
4. Massi J. F., Cheyney R. K., Anal. Chem., 20, 321 (1948).
5. Блаут Е., Хохенштейн В., Марк Т., Мономеры, т. I, Издатинлит, 1951, стр. 160.
6. D'Alelio G. F., A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley, New York, 1945, p. 124.
7. Bond G. R., Anal. Chem., 19, 390 (1947).
8. Marquardt R. P., Luce E. N., Anal. Chem., 21, 1194 (1949).
9. Boundy R. H., Boyer R. F., Styrene, Reinhold Co., New York, 1952, p. 181.

2. Анализ этиленгликоля $HOCH_2-CH_2OH$

Мол. вес 62,05; $d_4^{20}=1,115$; темп. пл. —12,6 °С; темп. кип. 197,8 °С при 760 *мм рт. ст.*; 105,8 °С при 20 *мм рт. ст.*; $n_D^{15}=1,4331$

Этиленгликоль представляет собой бесцветную, вязкую, гигроскопичную жидкость, без запаха, сладковатого вкуса. Смешивается во всех отношениях с водой, спиртом, ацетоном, уксусной кислотой, пиридином и фурфуролом; нерастворим в эфире и углеводородах.

Качественное определение[1]

В круглодонную колбу помещают 0,5 *г* перманганата калия, добавляют 0,5 *мл* этиленгликоля в 10 *мл* водного раствора углекислого натрия и нагревают до кипения в течение 2—3 *мин*. Окраску раствора, появляющуюся за счет избытка перманганата калия, устраняют добавлением нескольких капель 20—30%-ной перекиси водорода. После фильтрования часть раствора подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения и добавляют 2—3 капли раствора хлористого кальция; при этом выпадает белый осадок щавелевокислого кальция.

Количественное определение

Бихроматный метод[2]

$$3HOCH_2-CH_2OH + 5K_2Cr_2O_7 + 20H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 6CO_2 + 5K_2SO_4 + 5Cr_2(SO_4)_3 + 29H_2O$$

Методика работы. В бюксе взвешивают около 2 *г* этиленгликоля с точностью до 0,0001 *г*, переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл* и наливают воды до метки. Отмеряют 25 *мл* этого раствора в коническую колбу емкостью 250 *мл*, добавляют 25 *мл* раствора бихромата калия (76 *г*, 0,25 *моль* растворяют в 200 *мл* горячей воды, добавляют 150 *мл* концентрированной серной кислоты и после охлаждения разбавляют водой до метки в литровой мерной колбе). Далее приливают 50 *мл* разбавленной серной кислоты (30%-ная серная кислота, $d=1{,}23$ *г/см*^{3}; 83 *мл* кислоты разбавляют 328 *мл* воды).

Колбу закрывают маленьким стаканом, помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 2 *ч*. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 *мл* и доливают водой до метки. В коническую колбу емкостью 300 *мл* отмеряют мерным цилиндром 20 *мл* 10%-ного иодистого калия, добавляют 20 *мл* 30%-ной серной кислоты и пипеткой 50 *мл* раствора из мерной колбы. Через 5 *мин* содержимое колбы разбавляют 100 *мл* дистиллированной воды и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 1 *мл* раствора крахмала. Параллельно титруют контрольную пробу.

Содержаиие гликоля x (в %) рассчитывают по формуле

$$x=\frac{(v_1-v_2)\,62{,}05T}{5a}$$

где v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
v_2 — объем раствора тиосульфата иатрия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;
T — титр раствора тиосульфата натрия;
a — навеска, *г*.

Другие методы определения

Содержание гликоля можно определить иодным[3] методом (см. анализ глицериа). На 1 *моль* гликоля расходуется 1 *моль* иодной кислоты.

Литература

1. Химические реактивы и препараты, под ред. В. И. Кузнецова, Госхимиздат, 1953, стр. 572.
2. Андрианов К. А., Кардашов Д. А., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 73.
3. Siggia S., Quantitative Organic Analysis, J. Wiley, New York, 1954, p. 16.

3. Анализ глицерина $HOCH_2—CHOH—CH_2OH$

Мол. вес. 92,1; $d_4^{20}=1{,}2613$; темп. кип. 290 °C (разложение); $n_D^{20}=1{,}4755$

Глицерин представляет собой бесцветную вязкую гигроскопичную жидкость без запаха, сладковатого вкуса. Смешивается в любых соотношениях с водой и спиртом, плохо с эфиром (0,25 : 100); нерастворим в хлороформе и бензоле.

Качественное определение[3]

1. В стакане растворяют 0,5 *г* буры в 20 *мл* воды. К 5 *мл* полученного раствора добавляют одну каплю раствора фенолфталеина. Раствор окрашивается в малиновый цвет. После добавления 1—2 капель глицерина окраска исчезает при охлаждении.

2. В сухую пробирку вливают около 2 *г* кислого сернокислого калия, 0,5 *г* глицерина и нагревают. Появляется характерный раздражающий запах акролеина.

Количественное определение

А. Иодатный метод[1]

$$HOCH_2—CHOH—CH_2OH + 2HJO_4 \longrightarrow 2CH_2O + HCOOH + H_2O + 2HJO_3$$

Методика работы. Навеску 0,1000 *г* исследуемой пробы помещают в коническую колбу емкостью 500 *мл* с притертой пробкой и добавляют 200 *мл* раствора иодной кислоты (к 5 *г* иодной кислоты и 200 *мл* дистиллированной воды добавляют 800 *мл* ледяной уксусной кислоты. Раствор хранят в темноте, в плотно закрытой посуде). Одновременно готовят контрольную пробу. Растворы оставляют на 30 *мин* при комнатной температуре. После добавления 20 *мл* раствора иодистого калия выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата.

Содержание глицерина x (в %) определяют по формуле

$$x=\frac{(v_1-v_2)\,T\cdot 92{,}09\cdot 100}{2\cdot 1000a}$$

где v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
v_2 — объем раствора тиосульфата иатрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, *мл*;
T — титр раствора тиосульфата натрия;
a — навеска, *г*.

Б. Бихроматный метод[2]

$$3C_3H_8O_3 + 7K_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 \longrightarrow 9CO_2 + 7Cr(SO_4)_3 + 7K_2SO_4 + 40H_2O$$

Методика работы. Навеску 2,0000 *г* глицерина разбавляют 10 *мл* дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 250 *мл*. Раствор нейтрализуют 30%-ной уксусной кислотой, разбавляют водой (примерно 50 *мл*) и добавляют приготовленное непосредственно перед анализом углекислое серебро (к 140 *мл* 0,5%-ного раствора сернокислого серебра добавляют 5 *мл* 1 н. раствора углекислого натрия и двукратно промывают водой, каждый раз декантируя воду с осадка). Для анализа применяют всю порцию приготовленного углекислого серебра. Колбу сильно встряхивают в течение 10 *мин* и приливают по каплям основную соль уксуснокислого свинца до тех пор, пока капля этого реактива не будет вызывать выпадения осадка (основная соль уксуснокислого свинца: 1 *л* 10%-ного раствора уксуснокислого свинца нагревают до кипения со 100 *г* глета; после охлаждения раствор фильтруют; хранят без доступа двуокиси углерода). Содержимое колбы разбавляют водой до метки и затем добавляют из бюретки 0,2 *мл* дистиллированной воды и по 0,15 *мл* воды на каждые 10 *мл* примененного раствора основной соли уксуснокислого свинца.

Содержимое колбы оставляют на 10 *мин* и фильтруют через сухой фильтр. Первые (мутные) 25 *мл* раствора отбрасывают и следующие прозрачные 25 *мл* пипеткой наливают в коническую колбу, осаждают избыток солей серебра и свинца несколькими каплями 30%-ной серной кислоты (d=1,23 *г/см*^{3}) и 10%-ного хлористого натрия и затем добавляют пипеткой 25 *мл* раствора бихромата калия и 50 *мл* разбавленной серной кислоты (1 объем кислоты и 2 объема воды). Бихромат калия готовят следующим образом: 25 *г* бихромата калия, высушенного при 110—120 °С, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 150 *мл* концентрированной серной кислоты (d=1,84 *г/см*^{3}) и разбавляют водой до метки в литровой мерной колбе.

Коническую колбу накрывают часовым стеклом или маленьким стаканчиком и помещают в кипящую водяную баню на 2 *ч*. После охлаждения содержимое колбы переносят в мерную колбу емкостью 500 *мл*, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Из мерной колбы отбирают 50 *мл* раствора в склянку емкостью 250 *мл* с притертой пробкой, разбавляют водой до объема 50 *мл*, добавляют 2 *г* иодистого калия и 10 *мл* серной кислоты. Через 10 *мин* титруют 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Параллельно готовят контрольную пробу.

Содержание глицерина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2)\,65,757T}{a}$$

где v_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы; *мл*;
v_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, *мл*;
T — титр раствора тиосульфата натрия;
a — навеска, *г*.

В. Определение с помощью ареометра

В чистых препаратах содержание глицерина можно быстро определить, измеряя плотность ареометром, или точнее, пикнометром.

В табл. 20 показано изменение плотности при 20 °С в зависимости от содержания глицерина.

ТАБЛИЦА 20

Плотности водных растворов глицерина в зависимости от концентраций

Плотность при 20 °С *г/см*^{3}	Содержание глицерина %	Плотность при 20 °С *г/см*^{3}	Содержание глицерина %
1,26362	100	1,23490	89
1,26105	99	1,23220	88
1,25845	98	1,22955	87
1,25585	97	1,22690	86
1,25330	96	1,22420	85
1,25075	95	1,22155	84
1,24810	94	1,21890	83
1,24545	93	1,21620	82
1,24280	92	1,21355	81
1,24020	91	1,21090	80
1,23755	90		

Литература

1. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., Cook J. N., Oil and Soap, 22, 115 (1945); Siggia S., Quantitative Organic Analysis, J. Wiley, New York, 1954, p. 16.
2. Андрианов К. А., Кардашов Д. А., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 76.
3. Химические реактивы и препараты, под ред. В. И. Кузнецова, Госхимиздат, 1953, стр. 278.

4. Анализ пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$

Мол. вес 136,1; темп. пл. 253 °С

Пентаэритрит представляет собой бесцветные призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте; нерастворим в углеводородах; обычно загрязнен дипентаэритритом.

Качественное определение

Температура плавления пентаэритрита должна быть не ниже 240 °С.

Навеску 0,5 *г* пентаэритрита помещают в пробирку и добавляют 5 *мл* дистиллированной воды. Пентаэритрит должен полностью раствориться и дать прозрачный раствор.

Количественное определение

Пентаэритрит определяют количественно по Крафту[1,2]. Определение основано на реакции пентаэритрита с бензойным альдегидом (см. прим. 1).

$$C(CH_2OH)_4 + 2C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5{-}HC\langle(OCH_2)_2\rangle C\langle(CH_2O)_2\rangle CH{-}C_6H_5 + 2H_2O$$

Выделившийся дибензилиденпентаэритрит определяют весовым методом.

Методика работы. Пробу 0,5—0,7 *г* взвешивают с точностью до 0,0001 *г*, помещают в коническую колбу емкостью 100 *мл* с притертой пробкой и приливают по каплям 10 *мл* дистиллированной воды. Содержимое колбы встряхивают до полного растворения пробы. Затем вводят 10 *мл* этилового спирта, 2 *мл* концентрированной соляной кислоты ($d=1{,}19$ *г/см*^{3}) и 2—2,5 *мл* бензойного альдегида. Колбу несколько раз встряхивают и оставляют на 24 *ч* при комнатной температуре. Выпавший кристаллический осадок отсасывают на шоттовском фильтре. Кристаллы промывают до получения нейтральной реакции фильтрата и сушат до постоянной массы при 105—110 °С.

Содержание пентаэритрита x (в %) рассчитывают (см. прим. 2) по формуле

$$x = \frac{(b + 0{,}0377)\,0{,}4359 \cdot 100}{a}$$

где b — масса выделившегося дибензилиденпентаэритрита, *г*;
a — навеска, *г*;
0,0377 — поправочный коэффициент на растворимость дибензилиденпентаэритрита;
0,4359 — пересчетный коэффициент дибензилиденпентаэритрита в пентаэритрит.

Примечания. 1. По этому методу можно определять чистый пентаэритрит и пентаэритрит, загрязненный дипентаэритритом и другими продуктами конденсации.

2. В применяемой смеси воды, этилового спирта и соляной кислоты растворяется некоторое количество дибензилиденпентаэритрита. Если пренебречь поправочным коэффициентом 0,0377, то результат получается заниженным в среднем на 2,5%.

Литература

1. Крафт М., Ж. хим. пром., 8, 507 (1931).
2. Андрианов К. А., Кардашов Д. А., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946.
3. Mleziva J., Chem. Listy, 48, 1418 (1954).

5. Анализ эпихлоргидрина $CH_2{-}CH{-}CH_2Cl$ (эпоксидный цикл $CH_2{-}O{-}CH$)

Мол. вес 92,5; $d_4^{20}=1{,}1801$; темп. кип. 116 °С

Эпихлоргидрин представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Растворим в спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах и хлорированных ароматических углеводородах. В смеси с водой при 20 °С образует два слоя, нижний содержит 98,53%, верхний 6,58% эпихлоргидрина.

Технический продукт содержит 98% эпихлоргидрина, небольшие количества (примерно 0,2%) воды и другие примеси. При работе с эпихлоргидрином необходимо соблюдать осторожность ввиду его токсического действия.

Количественное определение[1]

$$CH_2{-}CH{-}CH_2Cl\ (\text{эпоксид}) + HCl \longrightarrow CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2Cl$$

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* на шлифах наливают 25 *мл* 0,2 н. раствора соляной кислоты в пиридине (см. прим. 1) и помещают ампулу с точной навеской 0,4000—0,8000 *г* эпихлоргидрина. Ампулу разбивают стеклянной палочкой и содержимое колбы нагревают с обратным холодильником

до 115—120 °С в течение 30 *мин* (см. прим. 2) на глицериновой бане. После охлаждения раствора холодильник и шлиф промывают примерно 40 *мл* дистиллированной воды, добавляют 6 капель раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до устойчивой розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт (см. прим. 3).

Содержание эпихлоргидрина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_2 - v_1)\,100 \cdot 0{,}9253}{a}$$

где v_1 — объем раствора едкого натра, израсходованного на титрование исследуемой пробы, *мл*;

v_2 — объем раствора едкого натра, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

a — навеска, *г*.

Примечания. 1. 0,2 н. раствор соляной кислоты в пиридине получают добавлением 17 *мл* чистой соляной кислоты (d=1,18 *г/см*³) к 1 *л* сухого пиридина.

2. В случае потемнения пробы при нагревании определение повторяют, уменьшая навеску или увеличивая количество 0,2 н. раствора соляной кислоты в пиридине.

3. Метод общий и может применяться для количественного определения других эпоксидных соединений, например для определения содержания эпоксидных групп в эпоксидных смолах. В последнем случае навеску увеличивают до 1—3 *г*. Расчетный коэффициент 0,5707.

Другие методы анализа

Определение эпихлоргидрина проводят с помощью сернистокислого натрия[3]. Для анализа эпоксидных соединений применяют растворы хлористого водорода в диоксане и других растворителях[1].

Литература

1. Аналитическая химия полимеров, т. I, под ред. Г. Клайна, Изд. «Мир» 1964.
2. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат 1963.

6. Анализ фенола C_6H_5OH

Мол. вес. 94,2; d^{45}=1,0545; темп. пл. 40,08 °С; темп. кип. 181,7 °С при 760 *мм рт. ст.*; 120 °С при 100 *мм рт. ст.*; 73,5 °С при 10 *мм рт. ст.*

Фенол представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, иногда окрашенные в розовый цвет. Обладает характерным запахом, сильный яд, прижигает кожу. Содержание небольших количеств воды значительно понижает температуры застывания (1% воды снижает ее до 36,9 °С, 2% до 33,2 °С). При 20 °С насыщенный водный раствор содержит 8,36% фенола (рис. 66).

Критерием чистоты фенола является температура застывания. По нормам в зависимости от минимально допустимой температуры застывания различают четыре сорта фенола: особый 39,5; 39,5; 38,0 и 35,0. Содержание воды в сортах особый 39,5 и 39,5, определенное по ксилольному методу, не должно превышать 0,3%. Оба сорта должны полностью, без опалесценции растворяться в воде. Для более низких сортов допустима небольшая опалесценция.

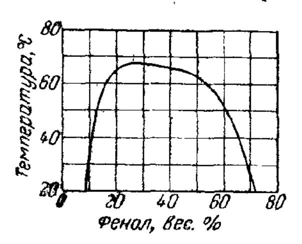


Рис. 66. Растворимость фенола в воде.

Растворимость фенола в воде определяют встряхиванием около 10 *г* фенола в 150 *мл* воды в течение 1 *мин*. Фенол сорта особый 39,5 должен также полностью, без опалесценции растворяться в 2 н. растворе NaOH. По нормам[1], остаток после выпаривания должен быть не больше 0,03%.

Содержание общей серы определяют сжиганием пробы фенола в кварцевой или стеклянной трубке в избытке воздуха и поглощением газов 5%-ным раствором перекиси водорода. Сера и ее соединения окисляются количественно с образованием серной кислоты, которую титруют раствором углекислого натрия. Содержание общей серы не должно превышать 0,03%.

Определение температуры застывания

Измерение температуры застывания проводят в стеклянной пробирке диаметром 25 *мм*, укрепленной на пробке, в пробирке диаметром 50 *мм*. Пробу фенола обезвоживают 2—3-кратным нагреванием до 180 °С. Навеску 30—40 *г* приготовленного таким образом фенола, нагретого до 45—50 °С, помещают в пробирку и закрывают пробкой с термометром так, чтобы шарик термометра находился на высоте половины столбика жидкости. При застывании жидкости пробирки встряхивают. Температурой застывания считают максимальную температуру, наблюдаемую при кристаллизации.

Качественное определение

Водный раствор фенола дает интенсивную фиолетовую окраску с несколькими каплями разбавленного треххлористого железа.

Количественное определение

Иодометрический метод

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$

При реакциях замещения бром присоединяется в орто- и пара-положениях по отношению к фенольной группе. Избыток брома определяют обычно при добавлении иодистого калия и титровании выделившегося иода тиосульфатом натрия.

По бромометрическому методу[2] избыток брома титруют непосредственно мышьяковистой кислотой. Ввиду неустойчивости водных растворв брома для бромирования применяют смесь бромистого калия и бромноватокислого калия, которая при подкислении выделяет свободный бром[3]:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \longrightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Методика работы. Около 1 *г* фенола, взвешенного с точностью до 0,0001 *г*, растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 500 *мл* и разбавляют водой до метки. Затем 10 *мл* этого раствора помещают в коническую колбу емкостью 300 *мл* с притертой пробкой, добавляют 25 *мл* 0,1 н. раствора бромид-броматной смеси (0,1 н. раствор бромид-бромата получают растворением 9,9180 *г* KBr и 2,7836 *г* KBrO в 1 *л* воды) и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты[3]. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и оставляют при комнатной температуре на 10—15 *мин*. Затем добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и через несколько минут титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Одновременно проводят контрольный опыт, добавляя вместо исследуемого раствора 10 *мл* дистиллированной воды.

Содержание фенола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2)\,0,001568 \cdot 5000}{a}$$

где v_1 — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованиого на титрование контрольной пробы, *мл*

v_2 — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;

a — навеска, *г*;

0,001568 *г* фенола соответствует 1 *мл* 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Другие методы количественного определения фенола

Кроме иодометрических методов, для определения особенно небольших количеств применяют колориметрические методы. Бах[4] разработал колориметрический метод определения фенола на основе цветной реакции с реактивом Миллона в присутствии концентрированной азотной кислоты. Другой простой колориметрический метод определения фенола, а также *о*- и *м*-крезола заключается в сочетании с диазотированным *п*-нитроанилином с образованием соединений[5] красного цвета.

Все описанные выше методы количественного определения фенола непригодны в присутствии крезолов и ксиленолов. Метод количественного определения фенола в смеси крезолов разработали Фокс и Баркер[6]. По этому методу анализируемое вещество подвергают многократной разгонке, определяют плотность фенольной фракции и осаждают трибромфенол бромной водой.

Литература

1. PN-53/C-97020, Produkty weglopochodne, Fenol.
2. Poethke W., Pharmazie, 3, 69 (1948).
3. Koppeschaar W. F., Z. anal. Chem., 15, 232 (1876).
4. Boch H., Z. anal. Chem., 50, 736 (1911).
5. Hilpert S., Gille R., Angew. Chem., 47, 326 (1933).
6. Fox J. J., Barker M. F., J. Soc. Chem. Ind., 37, 265 (1918).

7. Анализ трикрезола (*о*, *м*, *п*,)-$CH_3C_6H_4OH$

Мол. вес 108,0; d^{20}=1,030—1,050

Трикрезолом называют технический крезол, полученный разгонкой каменноугольной смолы и являющийся смесью *о*-, *м*- и *п*-крезолов (большое количество мета- и пара-изомеров и немного орто-изомера).

Трикрезол представляет собой маслянистую жидкость с характерным сильным запахом. Свежеперегнанный трикрезол бесцветный, но быстро буреет.

Физические свойства изомеров приведены в табл. 21. *о*-Крезол можно отделить от остальных изомеров разгонкой, но разделить *п*- и *м*-крезолы невозможно, так как они имеют очень близкие температуры кипения. Разделение с помощью химических методов затрудиительно и дорого.

Трикрезол содержит следы фенола, ксиленолов и нейтральных масел.

О пригодности трикрезола для синтеза смол обычно судят по содержанию *м*-крезола. По нормам[1], в зависимости от содержания *м*-крезола различают три сорта трикрезола: 30, 36 и 46. Числа обозначают минимально допустимое для данного сорта содержание *м*-крезола в весовых процентах. Трикрезол 30 должен кипеть при температуре не ниже 190 °С, и по крайней мере 95% продукта должно отгоняться до 203 °С. Для сорта 36 эти температуры соответственно равны: 192 и 206 °С и для сорта 46—соответственно 194 и 208 °С.

ТАБЛИЦА 21

Физические свойства изомеров крезола

Изомер	d^{20}	Растворимость в воде при 40 °C объемн. %	Темп. пл. °C	Темп. кип. °C
о-Крезол	1,0465	3	31	191
м-Крезол	1,0336	2,5	12	202,5
п-Крезол	1,0347	2,3	35	202

Качественное определение

Подобно фенолу, крезолы дают цветные реакции с треххлористым железом. После добавления к водному раствору *о*-крезола разбавленного треххлористого железа появляется темно-фиолетовая окраска, быстро переходящая в зеленую и затем грязно-желтую. *п*-Крезол в этих условиях дает прочную голубую окраску, *м*-крезол — красно-фиолетовую.

Определение о-крезола по Поттеру и Вильямсу[2]

Определение заключается в измерении температуры застывания молекулярного соединения *о*-крезола с цинеолом.

Методика работы. Пробирку длиной около 130 *мм* и диаметром 20 *мм*, с термометром, имеющим деления через 0,1 °C, и стеклянной мешалкой помещают в другую, более широкую, диаметром 30 *мм* и длиной 150 *мм*. Во внутреннюю пробирку вводят 2,8 *г* исследуемого крезола и 4 *г* цинеола. Цинеол должен иметь темп. кип. 175,5—177,4 °C и температуру плавления 1 °C. Пробирки помещают в водяную баню, нагревают до полного расплавления содержимого и определяют температуру застывания. Температура застывания эквимолекулярного соединения о-крезола и цинеола равна 55,7 °C; она понижается с уменьшением содержания *о*-крезола.

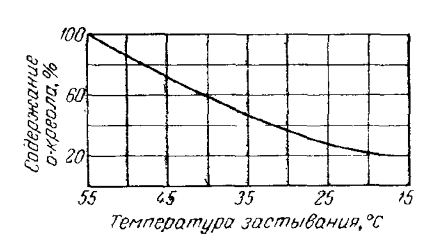


Рис. 67. Температура застывания соединении *о*-крезола и цинеола в зависимости от содержания *о*-крезола.

Содержание крезола в анализируемой пробе находят по графику (рис. 67). Как видно из графика, точность определения ниже 20 °C недостаточна. Поэтому в случае анализа вещества с небольшим содержанием *о*-крезола необходимо предварительно сделать пробное измерение температуры застывания. Если она ниже 20 °C, надо добавить к пробе небольшое, точно взвешенное количество чистого о-крезола.

Совместное определение *о*- и *м*-крезолов

Сейдж и Флек[3] разработали метод совместного определения *о*- и *м*-крезола, основанный на реакции конденсации о- и *м*-крезола с формальдегидом с образованием смолы. Менее активный *п*-крезол остается в растворе.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 500 *мл* помещают 3—4 *г* смеси крезолов, взвешенных с точностью до 0,0001 *г*, и разбавляют до метки 10%-ным раствором едкого натра. Затем 10 *мл* этого раствора переносят в коническую колбу емкостью 100 *мл*, добавляют 5 *мл* воды и 5 *мл* 40%-ного формалина и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 *мин*.

После охлаждения добавляют 20 *мл* концентрированной соляной кислоты, энергично перемешивают и оставляют на 2 *ч* при комнатной температуре. Затем отсасывают на фильтре Гуча, промывают холодной водой и сушат 1 *ч* при 98—100 °C и потом в эксикаторе над серной кислотой. Сумму *о*- и *м*-крезола получают, умножая массу полученной смолы на коэффициент 0,752.

Определение *м*-крезола по методу Рашига[4]

Метод Рашига заключается в весовом определении 2,4,6-тринитро-*м*-крезола, полученного нитрованием исследуемой пробы в особых условиях. В этих условиях о- и *п*-крезолы полностью окисляются. По нормам[5], такой метод применяют для определения *м*-крезола в продуктах переработки углей, содержащих более 40% *м*-крезола. При анализе продуктов с более низким содержанием *м*-крезола к исследуемой пробе нужно добавить чистый *м*-крезол. Неточные результаты получают в том случае, если содержание *м*-крезола превышает 60% и присутствует фенол (см. прим. 1).

Методика работы. На аналитических весах взвешивают 10 *г* исследуемого продукта, помещают в коническую колбу емкостью 1000 *мл*, добавляют 15 *мл* концентрированной серной кислоты ($d = 1{,}84$ *г/см*^{3}) и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 *ч*. Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, добавляют 90 *мл* азотной кислоты

(d=1,4 $г/см^3$) и встряхивают до начала бурной реакции. Реакция протекает с выделением окислов азота и должна проводиться в вытяжном шкафу.

После окончания реакции и охлаждения колбы до комнатной температуры добавляют 80 *мл* дистиллированной воды, наливая ее осторожно по стенкам колбы, и оставляют на 2 *ч*. Выпавший кристаллический осадок отсасывают на взвешенном тигле Гуча и промывают небольшими порциями 100 *мл* дистиллированной воды, которая применялась для вымывания осадка из колбы. Промытый осадок сушат до постоянной массы при 80—90 °С и взвешивают.

Чистоту полученного тринитро-*м*-крезола проверяют по температуре плавления, которая должна быть не ниже 105 °С (см. прим. 2).

Содержание *м*-крезола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{b \cdot 100}{a \cdot 1{,}74}$$

где b — навеска тринитро-*м*-крезола, *г*;
a — навеска исследуемого продукта, *г*;
1,74 — опытный коэффициент Рашига.

Примечания. 1. Фенол нитруется с образованием пикриновой кислоты. Квист[6] предложил методику, которая позволяет определять одновременно фенол и *м*-крезол, вымывая соответствующим способом пикриновую кислоту водой.

2. Работать следует очень осторожно. Тринитро-*м*-крезол взрывоопасен. При нагревании до 150 °С взрывается.

Определение *м*-крезола иодометрическим методом

Дитз и Цедивода[7] разработали метод количественного определения *м*-крезола бромированием. *м*-Крезол дает с бромом трибромпроизводные, *о*- и *п*-крезолы — дибромпроизводные.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 250 *мл* помещают навеску трикрезола, взвешенного с точностью до 0,0001 *г*, добавляют 100 *мл* 1%-ного раствора едкого натра и после полного растворения доливают до метки дистиллированной водой. Затем 10 *мл* раствора переносят в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 50 *мл* 0,1 н. раствора бромид-бромата (приготовление раствора — см. иодометрическое определение фенола) и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Смесь энергично встряхивают 1 *мин*, добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и оставляют на 1 *ч*. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Параллельно ставят контрольную пробу, приливая вместо анализируемого раствора 10 *мл* дистиллированной воды.

Содержание *м*-крезола x (в %) определяют по уравнению

$$x = \frac{(v_1 - v_2)\,13{,}5}{g} - 200$$

где v_1 — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
v_2 — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование исследуемой пробы, *мл*;
a — навеска, *г*.

Литература

1. PN-55/C-97024, Produkty węglopochodne, Trójkrezol.
2. Potter F. M., Williams H. B., J. Soc. Chem. Ind., **51**, 59 (1932).
3. Sage C. E., Fleck H. R., Z. anal. Chem., **94**, 372 (1933).
4. Raschig F., Z. Angew. Chem., **13**, 760 (1900).
5. PN-54/C-97068, Produkty węglopochodne, Oznaczanie metakrezolu.
6. Quist W., Z. anal. Chem., **65**, 289 (1924); **68**, 257 (1926).
7. Ditz H., Cedivoda F., Z. Angew. Chem., **12**, 873 (1899); **12**, 897 (1899); **13**, 1050 (1900).

8. Анализ формалина (раствор формальдегида HCHO)

Мол. вес. 30,0; темп. кип. —19 °С

Формалин является водным раствором формальдегида. Формальдегид — газ, легко растворимый в воде, с характерным резким запахом. По нормам[1], в зависимости от содержания формальдегида различают 30 и 36%-ный формалин. При хранении, особенно при низких температурах, формалин мутнеет вследствие выпадения полимеров формальдегида. Присутствие взвеси и даже осадка полимера не исключает возможности применения формалина для синтеза высокомолекулярных соединений, если осадок исчезает при нагревании до 25 °С в течение 4 *ч*. Обычно его растворы стабилизируют метанолом. Содержание метанола в 30%-ном формалине составляет 4%, а в 36%-ном растворе до 12%. Технический формалин содержит следы органических кислот, главным образом муравьиной, но не более 0,15 *г* в 100 *мл* раствора.

Качественное определение

1. Реакция с резорцином. Берут 2 *мл* исследуемого раствора и смешивают с 2 *мл* 1%-ного раствора резорцина, затем осторожно вливают 2 *мл* концентрированной серной кислоты. На границе слоев в присутствии формалина образуется белый осадок, а ниже появляется красно-фиолетовая окраска. Другие альдегиды также дают осадок с резорцином, но без характер-

ной фиолетовой окраски, например, уксусный альдегид дает темно-зеленую окраску.

2. Реакция с фенилгидразином и нитропруссидом натрия.

В исследуемой жидкости растворяют около 0,1 *г* солянокислого фенилгидразина, добавляют 2—4 капли 5—10%-ного раствора нитропруссида натрия и 15 капель 15%-ного раствора NaOH. В присутствии формальдегида появляется голубая или голубовато-зеленая окраска.

Количественное определение

1. Реакция с сернистокислым натрием

Реакция протекает по схеме[2]:

$$HCHO + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow CH_2OHSO_3Na + NaOH$$

Содержание формальдегида в анализируемой пробе определяют титрованием выделившегося NaOH.

Методика работы. В коническую колбу емкостью 300 *мл* помещают 50 *мл* свежеприготовленного раствора сернистокислого натрия, содержащего 25 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в 100 *мл* воды. Затем из пипетки добавляют 3 *мл* анализируемого формалина (см. примечание). Образовавшийся NaOH титруют 1 н. раствором соляной кислоты в присутствии 3—4 капель фенолфталеина.

Содержание формальдегида x (в *г*/100 *мл* раствора) определяют по формуле

$$x = \frac{v \cdot 100 \cdot 0{,}03}{3}$$

где v — объем 1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, *мл;*

0,03 *г* CH_2O соответствует 1 *мл* 1 н. раствора HCl. Чтобы уточнить содержание формальдегида, следует принять во внимание кислотность формалина и образование едкого натра вследствие гидролиза сернистокислого натрия.

Кислотность определяют титрованием 10 *мл* формалина 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание органических кислот x_1 (в *г*/100 *мл*) в пересчете на муравьиную кислоту определяют по формуле

$$x_1 = 0{,}046v$$

где v — объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;

0,0046 *г* HCOOH соответствует 1 *мл* 0,1 н. раствора NaOH. Поправку на гидролиз сернистокислого натрия определяют титрованием 1 н. раствором HCl 50 *мл* раствора сернистокислого натрия.

С учетом обеих поправок формула для определения содержания формалина примет вид:

$$x = \frac{(v + a - b)\,100 \cdot 0{,}03}{3}$$

где v — объем 1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, *мл;*

a — кислотность формалина в пересчете на 1 н. раствор HCl и 3 *мл* формалина;

b — объем 1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование сернистокислого натрия, *мл*.

Примечание. Для точного измерения небольшого объема раствора применяют тщательно проверенную и калиброванную пипетку. Удобнее отбирать для анализа большее количество разбавленного раствора, например 10 *мл* раствора, из мерной колбы емкостью 100 *мл*, в которой разбавлено 30 *мл* формалина. Взвешивание дает большую точность, но тогда расчет содержания формальдегида (в *г*/100 *мл*) требует дополнительного определения плотности формалина. Это примечание относится к описанным ниже методам количественного определения формальдегида.

2. Метод окисления[3]

Определение заключается в окислении формальдегида перекисью водорода в щелочной среде с образованием муравьиной кислоты:

$$2CH_2O + 2NaOH + H_2O_2 \longrightarrow 2HCOONa + 2H_2O + H_2$$

Методика работы. В коническую колбу емкостью 300 *мл* помещают 3 *мл* исследуемого формалина, добавляют 50 *мл* 1 н. раствора NaOH и затем осторожно с помощью пипетки вносят 50 *мл* 4—5%-ной перекиси водорода. Содержимое колбы при этом осторожно перемешивают во избежание разлива вспенивающегося раствора. Через 10 *мин* содержимое колбы нагревают до 60 °С и после охлаждения титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина.

Содержание формальдегида x (в *г*/100 *мл*) рассчитывают по формуле

$$x = 50 - v - 0{,}793x_1$$

где v — объем точно 1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование (см. примечание), *мл*;

x_1 — содержание кислот в формалине (см. определение 1);
0,793 — коэффициент пересчета муравьиной кислоты на соляную.

Примечание. Объем следует увеличить на количество миллилитров 1 н. раствора едкого натра, израсходованного на титрование 50 *мл* перекиси водорода в присутствии фенолфталеина.

3. Реакция с гидроксиламином[4, 5]

Определение основано на взаимодействии формальдегида и солянокислого гидроксиламина с образованием оксима:

$$CH_2O + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow CH_2{=}NOH + H_2O + HCl$$

Выделившуюся соляную кислоту титруют едким кали. Этот метод дает более точные результаты, чем описанные выше для определения формальдегида в присутствии фенолов и смол.

Методика работы. В коническую колбу емкостью 300 *мл* помещают 3 *мл* анализируемого формалина и раствор 3 *г* солянокислого гидроксиламина в 50 *мл* воды. Смесь оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре на 1 *ч*. Затем титруют 1 н. раствором KOH в присутствии метилового оранжевого. Параллельно ставят контрольную пробу с раствором 3 *г* солянокислого гидроксиламина в 50 *мл* воды.

Содержание формальдегида x (в *г*/100 *мл*) рассчитывают по формуле

$$x = v - a$$

где v — объем точно 1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;
a — объем точно 1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной пробы.

Другие методы количественного определения формальдегида

Иодометрический метод[6] заключается в окислении формальдегида раствором иода в иодистом калии в щелочной среде с образованием муравьиной кислоты. Свободный иод, не вступивший в реакцию, титруют тиосульфатом.

Аммиачный метод[7, 8] основан на образовании гексаметилтетрамина по реакции формальдегида с аммиаком.

Циангидриновый метод[9, 10] заключается в титровании избытка цианистого калия аргентометрически или меркурометрически при взаимодействии формальдегида с цианистым калием в кислой среде с образованием нитрила гликолевой кислоты. Разработан модифицированный метод[11] с иодометрическим определением цианистого калия, позволяющий анализировать формальдегид в присутствии значительных количеств других альдегидов и кетонов.

Конденсация с димедоном[12, 13]. Определение основано на реакции формальдегида с димедоном. При этом образуется кристаллический осадок, который взвешивают или после растворения в спирте титруют щелочью. Метод позволяет одновременно определить формальдегид и уксусный альдегид.

Ртутный метод[14]. В результате реакции формальдегида с реактивом Несслера в щелочной среде выделяется ртуть, которую можно определить иодометрически. Метод пригоден для определения небольших количеств формальдегида, а также формальдегида в присутствии гексаметилентетрамина[15].

Колориметрический метод[16]. Формальдегид с раствором морфия в серной кислоте дает цветную реакцию, причем интенсивность окраски зависит от содержания формальдегида. Анализ проводят, сравнивая окраску анализируемой пробы с эталоном.

Окисление марганцовокислым калием[17]. Формальдегид определяют титрованием марганцовокислым калием в щелочной среде. Одновременно окисляется метиловый спирт. Дополнительное определение формальдегида другим методом позволяет найти содержание метилового спирта в анализируемом формалине.

Измерение диэлектрической постоянной[18]. Метод заключается в измерении диэлектрической постоянной и плотности формалина и на основании этих данных графическом определении метанола и формальдегида. До измерения из формалина необходимо удалить кислоты с помощью ионообменной смолы — анионита.

Определение метанола

В отдельных случаях, чтобы установить пригодность формалина для синтеза, необходимо определить содержание в нем метанола. Некоторые из описанных выше методов позволяют одновременно определять метанол и формальдегид. Самым простым способом является определение плотности формалина на весах Вестфаля—Мора. Зная плотность раствора и концентрацию формальдегида, можно по таблицам Ауэрбаха и Диттмара[1] определить процентное содержание метанола.

Разработан ряд химических методов определения содержания метанола в формалине. Большой точностью отличается метод окисления метанола хромовой смесью по Бланку и Финкен-

бейеру[19]. Метанол и формальдегид окисляются до двуокиси углерода и воды. Зная содержание формальдегида, иодометрически определяют непрореагировавшую хромовую кислоту и рассчитывают содержание метанола.

Хомер[20] описывает метод, который заключается в связывании формальдегида избытком аммиака и отгонке метанола с водой и непрореагировавшим аммиаком. Полученный раствор после подкисления повторно разгоняют и по плотности дистиллята определяют количество метанола в анализируемом формалине.

Разработан ряд методов количественного определения метанола и формальдегида в присутствии различных примесей. Однако такого широкого применения, как указанные выше (особенно три из них, описанные подробно), эти методы не получили.

Литература

1. PKN/C-88000, Formalina syntetyczna techniczna.
2. Lemme G., Chem. Ztg., 27, 896 (1903).
3. Blank O., Finkenbeiner H., Ber., **31**, 2979 (1898); **32**, 2141 (1899); Z. anal. Chem., **44**, 13 (1905).
4. Brochet A., Cambier R., Compt. rend., **120**, 449 (1895); Z. anal. Chem., **34**, 623 (1895).
5. Lockemann G., Croner F., Z. anal. Chem., **54**, 22 (1915).
6. Romijn G., Z. anal. Chem., **36**, 19 (1877); **39**, 19 (1900).
7. Legler L., Ber., **16**, 1333 (1883).
8. Smith B. H., J. Am. Chem. Soc., **25**, 1028 (1903).
9. Romijn G., Z. anal. Chem., **36**, 18 (1877).
10. Pfeihl R., Schroth G., Z. anal. Chem., **134**, 333 (1952).
11. Schulek E., Ber., 58, 732 (1925).
12. Vorländer D., Z. anal. Chem., 77, 321 (1929).
13. Ionescu M. V., Bodea C., Bull. Soc. Chim., **47**, 1408 (1930).
14. Bougault J., Gros R., J. Pharm., **26**, 5 (1922).
15. Büchi J., Pharm. Acta Helv., **13**, 132 (1938).
16. Stamm H., Angew. Chem., **47**, 791 (1934).
17. Bonner F., J. Am. Chem. Soc., **27**, 601 (1905).
18. Oehme F., Kunststoffe, **49**, 226 (1959).
19. Blank O., Finkenbeiner H., Ber., **31**, 2979 (1898); **32**, 2141 (1899).
20. Homer H. W., J. Soc. Chem. Ind., **60**, 213 (1941).
21. Бауэр К., Анализ органических соединений, Издатинлит, 1953.
22. Уокер Дж. Ф., Формальдегид, Госхимиздат, 1957.

9. Анализ уксусного альдегида CH_3CHO

Мол. вес. 44,1; d^0=0,805; темп. пл. —123 °C; темп. кип. 20 °C

Уксусный альдегид представляет собой легколетучую бесцветную жидкость с резким запахом. Смешивается с водой во всех соотношениях. Из водных растворов выпадает в осадок при взаимодействии с хлористым кальцием. В чистом виде устойчив, но в присутствии небольших количеств катализаторов (серная кислота) легко образует тример, жидкий полимер—паральдегид. При низких температурах образует твердый полимер—метальдегид. Полимеры легко разлагаются с образованием уксусного альдегида при нагревании с разбавленной серной кислотой.

Качественное определение

1. *Реакция с пиперазином и нитропруссидом натрия.* К исследуемому раствору добавляют 1 *мл* 1%-ного водного раствора пиперазина и 1 *мл* 1%-ного раствора нитропруссида натрия и встряхивают в течение 1 *мин*. В присутствии уксусного альдегида появляется голубая окраска, переходящая в темно-фиолетовую, красную, а затем желтую. Вместо пиперазина можно применять пиперидин или диметиламин. Присутствие формальдегида не мешает реакции.

2. *Реакция с резорцином* — см. качественное определение формальдегида.

Количественное определение

Реакция с сернистокислым натрием[1, 2]

Метод основан на характерной для альдегидов реакции с сернистокислым натрием с образованием α-оксисульфоновых кислот:

$$CH_3CHO + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow CH_3CH(OH)SO_3Na + NaOH$$

Выделившуюся щелочь титруют.

Методика работы. В конической колбе емкостью 300 *мл* приготавливают раствор 25 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в 75 *мл* воды, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 1 н. раствором HCl до нейтральной реакции. Затем содержимое колбы охлаждают до 4—5 °C в воде со льдом.

В мерную колбу емкостью 100 *мл* помещают 10 *мл* анализируемого уксусного альдегида и разбавляют до метки дистиллированной водой. В коническую колбу с охлажденным раствором сернистокислого натрия наливают 10 *мл* этого раствора. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 30 *мин* при комнатной температуре. По истечении этого времени титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Для получения правильных результатов вводят поправки на содержание кислот и гидролиз сернистокислого натрия. Поправку на содержание кислот определяют титрованием 10 *мл* раствора уксусного альдегида 0,1 н. раствором NaOH по фенолфталеину. Поправку на гидролиз сернистокислого натрия нахо-

дят титрованием 0,1 н. раствором HCl 100 *мл*, примененного для определения нейтрализованного раствора сернистокислого натрия, разбавленного количеством воды, равным сумме объема раствора альдегида и соляной кислоты, примененной для титрования. Если для определения поправки используют меньшие количества сернистокислого натрия, необходимо соответственно уменьшить количество добавляемой воды.

Содержание уксусного альдегида x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v + a - b)\,0{,}0044 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 0{,}44\,(v + a - b)$$

где v — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, *мл*;

a — поправка на содержание кислот в пробе (в 10 *мл* и пересчете на 0,1 н. раствор HCl);

b — поправка на гидролиз сернистокислого натрия;

0,0044 *г* CH_3CHO соответствует 1 *мл* 0,1 н. раствора HCl.

Другие методы количественного определения уксусного альдегида

Уксусный альдегид можно определить иодометрическим методом, взаимодействием с гидроксиламином и конденсацией с димедоном (см. количественное определение формальдегида). Уксусный альдегид можно определить колориметрически (по желтой окраске с хлористоводородным бензидином)[3].

Литература

1. Seyewetz A., Bardin A., Bull. Soc. chim. France, 33, 3, 1000 (1905).
2. Richter R., Pharm. Ztg., 1912-I, 125.
3. Smith N., Z. anal. Chem., 64, 358 (1924).

10. Анализ перекиси бензоила $C_6H_5C(=O)—O—O—C(=O)C_6H_5$

Мол. вес 242,2; темп. пл. 103—106 °С (с разл.)

Перекись бензоила представляет собой белый мелкокристаллический порошок, плохо растворимый в воде (лучше в спирте); растворяется в эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле. При нагревании взрывается.

Качественное определение

Несколько миллиграммов препарата заливают в пробирке несколькими миллилитрами разбавленной серной кислоты, добавляют кристаллик иодистого калия и осторожно нагревают. Выделяется иод, окрашивающий раствор в бурый цвет.

Количественное определение

$$(C_6H_5COO)_2 + 2KJ + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_5COOH + J_2 + K_2SO_4$$

В коническую колбу с притертой пробкой помещают около 0,1 *г* взвешенной на аналитических весах перекиси бензоила и растворяют в 10—15 *мл* уксусного ангидрида. Затем в колбу вводят 1,5 *г* иодистого калия, взвешенного на технических весах, и после тщательного перемешивания оставляют на 20—30 *мин*. Добавляют 75 *мл* воды, перемешивают около 1 *мин* и титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 0,5 *мл* 1%-ного раствора крахмала.

Содержание перекиси бензоила x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{1{,}211v}{a}$$

где v — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, *мл*;

a — навеска, *г*.

Другие методы определения

В присутствии соединений с ненасыщенными связями описанный выше метод[1,2] нельзя применять. В этом случае надо пользоваться арсенатным методом[3].

Литература

1. Vogel A. I., A Textbook of Practical Organic Chemistry, Longmans, London, 1954, p. 766.
2. Kokatnur V. R., Jelling M., J. Am. Chem. Soc., 63, 1432 (1941).
3. Siggia S., Anal. Chem., 19, 827 (1947).

11. Анализ метилметакрилата $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$

Мол. вес 100,1; d_4^{20}=0,936—0,937; темп. кип. 100,1—100,3 °С при 760 *мм рт. ст.*; 61 °С при 200 *мм рт. ст.*; 46 °С при 100 *мм. рт. ст.*; темп. пл. —48 °С; n_D^{20}=1,4149

Метилметакрилат представляет собой подвижную бесцветную жидкость с характерным резким запахом и обжигающим вкусом; токсичен. Смешивается с большинством органических жидкостей; растворимость в воде 0,15 *моль/л* при 30 °С.

Химические реакции типичны для сложных эфиров α-ненасыщенных кислот. Метоксильная группа легко замещается другими группами, например —OH, —OR, —NH_2. Особенно чувствителен к каталитическому действию ионов OH при гидролизе. Активность двойной связи меньше, чем в акрилатах. Присоединяет хлор и бром. Легко полимеризуется.

Количественное определение

$$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CBr(CH_3)-COOCH_3$$

Навеску 2 *г* метилметакрилата, взвешенного на аналитических весах, помещают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и разбавляют 50%-ной уксусной кислотой до метки. В колбу емкостью 500 *мл*, приспособленную для определения иодного числа, вводят пипеткой 50 *мл* 0,1 н. раствора бромид-бромата (см примечание), 10 *мл* раствора метилметакрилата и 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Содержимое колбы тщательно перемешивают, закрывают и оставляют на 20 *мин* на солнечном свету. Затем быстро добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, перемешивают и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Параллельно проводят контрольный опыт с 10 *мл* 50%-ной уксусной кислоты. Определение повторяют трехкратно.

Содержание метилметакрилата x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{79,9T(v_1 - v_2)100}{159,65a}$$

где T — титр раствора тиосульфата;

v_1 — объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

v_2 — объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;

a — навеска, *г*;

159,65 — теоретическое бромное число метилметакрилата.

Примечание. Раствор бромид-бромата приготавливают из аналитического препарата или перекристаллизованного бромноватокислого калия, высушенного при 180 °С. Для получения точно 0,1 н. раствора в мерной колбе емкостью 1 *л* растворяют 2,7835 *г* бромноватокислого калия в 100 *мл* воды, добавляют 12 *г* бромистого калия и после получения прозрачной жидкости разводят дистиллированной водой до метки.

Определение содержания воды

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HJ$$

В сухую коническую колбу емкостью 300 *мл* помещают 50 *мл* метилметакрилата и титруют раствором иода и сернистого ангидрида в смеси метанола с пиридином (см. прим. 1) до появления устойчивой темно-оранжевой окраски (см. прим. 2). Параллельно устанавливают титр раствора, титруя им точно взвешенное количество воды (2—3 капли), разбавленной до 50 *мл* сухим метанолом (см. прим. 3). Определение повторяют трехкратно.

Содержание воды x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{vn \cdot 100}{50d}$$

где v — объем раствора, израсходованного на титрование эфира, *мл*;

n — содержание воды, соответствующее 1 *мл* анализируемого раствора из контрольного опыта, *г*;

d — плотность метилметакрилата, *г/см*^{3}.

Примечания. 1. В 2 *л* безводного метанола растворяют 101 *г* сублимированного иода, 316 *г* безводного пиридина и 77 *г* сухого сернистого ангидрида. Раствор помещают в сборник автоматической бюретки, защищенной от доступа влаги трубками с безводным хлористым кальцием.

2. Желтая окраска при титровании переходит в оранжевую с появлением избытка иода.

3. Мерные колбы надо предварительно откалибровать раствором 5% воды и 95% метанола.

Определение содержания гидрохинона

$$C_6H_4(OH)_2 + J_2 \longrightarrow C_6H_4O_2 + 2HJ$$

В коническую колбу емкостью 600 *мл* помещают 100 *мл* метилметакрилата, добавляют 100 *мл* дистиллированной воды, 5 *мл* 0,5 н. раствора иода и 5 *мл* 5%-ного раствора крахмала. Содер-

жимое колбы энергично встряхивают 1 *мин* и титруют раствором тиосульфата. Параллельно ставят контрольный опыт с чистым метилметакрилатом, не содержащим гидрохинона (см. прим.).

Содержание гидрохинона x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{0,55T(a-b)}{vd}$$

где T — титр раствора тиосульфата;
a — объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
b — объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;
v — объем метилметакрилата, *мл*;
d — плотность метилметакрилата, *г/см*^{3}.

Примечание. Для удаления стабилизатора технический метилметакрилат разгоняют на ректификационной колонне.

Литература

1. Блаут Е., Хохенштейн В., Марк Г., Мономеры, Издатинлит, 1951, стр. 135—137.

12. Анализ винилацетата $CH_2=CH-OCOCH_3$

Мол. вес 86,0; d_4^{20}=0,9342; темп. пл. —84 °C; темп. кип. 73 °C; n_D^{20}=1,3958. Растворимость в воде 2,5%; растворимость воды в эфире 0,1%.

Винилацетат представляет собой бесцветную подвижную жидкость с сильным эфирным запахом. Чистый винилацетат самопроизвольно полимеризуется под влиянием тепла, света или в присутствии окислителей. При хранении добавляют небольшие количества ингибиторов: серы, дифениламина, резинатов меди, цинка, магния, алюминия или кобальта, безводные аммонийные соли органических кислот, например уксуснокислый аммоний. Непосредственно перед полимеризацией винилацетат необходимо разогнать для удаления ингибитора и полимеров.

По временным техническим условиям, принятым на химическом комбинате в Освенциме, винилацетат должен иметь следующий состав (в %):

Мономер	99,05
Уксусная кислота, не более	0,1
Уксусный ангидрид, не более	0,05
Вода	Следы

Определение содержания мономера

Во взвешенный шарик емкостью 1 *мл* набирают пробу 0,1—0,15 *г* технического винилацетата, запаивают капилляр и взвешивают с точностью до 0,0001 *г*. В коническую колбу емкостью 250 *мл* с притертой пробкой вливают 20 *мл* 50%-ной уксусной кислоты, охлажденной до 5 °C, опускают шарик в колбу и разбивают его. Из бюретки добавляют 50 *мл* 0,1 н. раствора брома, подкисляют 10 *мл* концентрированной соляной кислоты, тщательно закрывают колбу пробкой и оставляют на свету в течение 20 *мин*, изредка встряхивая. Затем охлаждают колбу до 5—10 °C, добавляют 20 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования крахмал. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание винилацетата x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2)\,T \cdot 0,04303 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 10}$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
v_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;
T — титр раствора тиосульфата;
a — навеска *г*;
0,04303 — миллиэквивалент винилацетата.

Определение содержания уксусной кислоты

В колбе емкостью 200 *мл* взвешивают 5—10 *г* технического винилацетата и добавляют 100 *мл* 50%-ного водного раствора метилового спирта, охлажденного до 0 °C. Содержимое колбы при охлаждении в ледяной воде титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии тимолового синего до слабо-голубой окраски.

Содержание уксусной кислоты (в %) определяют по формуле

$$x = \frac{v \cdot T \cdot 100 \cdot 0,006}{a}$$

где v — объем 0,1 н. раствора едкого натра, *мл*;
T — титр 0,1 н. раствора едкого натра;
a — навеска, *г*.

Определение содержания уксусного альдегида

В колбе емкостью 250 *мл* с притертой пробкой взвешивают 5 *г* технического винилацетата с точностью до 0,0002 *г*. Пробу заливают 100 *мл* дистиллированной воды, охлажденной до 1 °С, добавляют 10 *мл* 0,7%-ного раствора сернистокислого натрия, перемешивают 5 *мин* при одновременном охлаждении до 0 °С. Затем титруют 0,1 н. раствором иода до темной окраски в присутствии раствора крахмала. Параллельно ставят контрольную пробу.

Содержание уксусного альдегида *x* (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(v_1 - v_2)\, T \cdot 100 \cdot 0{,}0022}{a}$$

где v_1 — объем 0,1 н. раствора иода, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
v_2 — объем 0,1 н. раствора иода, израсходованного на титрование анализируемой пробы, *мл*;
T — титр 0,1 н. раствора иода;
a — навеска, *г*.

Определение воды

В тщательно высушенную колбу емкостью 100 *мл* с притертой пробкой наливают 50 *мл* технического винилацетата, вносят 4 *г* безводной растертой сернокислой меди и энергично встряхивают 20 *мин*. Допустимо появление слабо-голубой окраски.

Литература

1. Сборник Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, tom V, Analiza produktów organicznych. Półprodukty i rozpuszczalniki, PWT, Warszawa, 1957, str. 242.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ